VERSUCHE ZUR SYNTHESE VON KONDENSIERTEN CYCLOBUTANONEN DURCH HOMOPROPARGYLUMLAGERUNG

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Erich Kunzmann
aus Dettingen/Teck

1980

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548921_0011

VERSUCHE ZUR SYNTHESE VON KONDENSIERTEN CYCLOBUTANONEN DURCH HOMOPROPARGYLUMLAGERUNG

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Erich Kunzmann
aus Dettingen/Teck

1980

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 4.2.1980
Dekan: Prof. Dr. M. Hanack
1. Berichterstatter Prof. Dr. M. Hanack
2. Berichterstatter Prof. Dr. E. Bayer

Diese Arbeit wurde am Institut für Organische Chemie
der Eberhard-Karls-Universität in Tübingen angefertigt.
Herrn Professor Dr. M.Hanack danke ich für die Anregung
zum Thema sowie für seine Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
	Theoretischer Teil	1
1.	Einleitung	1
1.1.	Erzeugung von Vinylkationen durch Homopropargylumlagerung	
1.2.	Mechanismus der Homopropargylumlagerung	2
1.3.	Das Cyclobutenyl-System	4
1.4.	Nachbargruppenbeteiligung und Reaktionswege bei Solvolysen	6
1.5.	Solvolysemechanismus	9
2.	Aufgabenstellung	11
3.	Synthesen der Ausgangsverbindungen	13
3.1.	Darstellung der trans-2-Alkinyl-cycloalkanole(42)	13
3.2.	Darstellung des 3-Methyl-hexin-4-ol(2)(44)	14
3.3.	Darstellung von cis-2-Propinylcyclohexanol(47)	15
3.4.	Darstellung von trans-2-Trimethylsilylethinylcyclohexanol(53)	16
4.	Darstellung der Sulfonate	17
4.1.	Tosylate 35a und Damsylate 35b	17
4.2.	Triflate 35c	18
4.3.	Nonaflate 35d	19
4.4.	Tosylat 38a und Triflat 38c	20
5.	Solvolysen	21
5.1.	Allgemeine Durchführung und Aufarbeitung der Solvolysen	21
5.2.1.	Solvolysen der trans-2-Propinylcyclohexylsulfonate 59 mit X=OTs, OTf und ONf in Trifluoressigsäure	23

		Seite
5.2.2.	Solvolysen der trans-2-Propinylcyclohexylsulfonate 59 mit X=OTs, OTf, ONf in 97% Trifluorethanol und 80% Trifluorethanol	28
5.3.	Solvolysen der cis-2-Propinylcyclohexylsulfonate 37 mit X=OTf, ONf	36
5.4.	Solvolysen der trans-2-Ethinylcyclohexylsulfonate 57 mit X=ODam, ONf	41
5.5.	Solvolysen der trans-2-Trimethylsilylethinylcyclohexylsulfonate 92 mit X=OTs, OTf	45
5.6.	Solvolysen der trans-2-Phenylethinylcyclohexylsulfonate 97 mit X=OTf, ONf	47
5.7.	Solvolysen der 3-Methyl-hexin-4-yl-2-sulfonate 38 mit X=OTs, OTf	50
5.8.	Solvolysen der trans-2-Propinylcyclopentylsulfonate 112 mit X=OTs, ODam, OTf, ONf	56
5.9.	Solvolysen des trans-2-Ethinylcyclopentylnonaflates(118d)	62
6.	Zusammenfassung	
7.	Experimenteller Teil	67
7.1.	Vorbemerkungen	
7.2.	Synthese der trans-2-Alkinylcycloalkanole(42) mit R=H, CH_3, Phenyl und des 3-Methyl-hexin-4-ol(2) (44)	68
7.3.	Synthese des cis-2-Propinylcyclohexanols(47)	73
7.4.	Synthese des trans-2-Trimethylsilylethinylcyclohexanols(53)	76
7.5.	Synthese der Tosylate 35a und 38a	77
7.6.	Synthese der Triflate 35c und 38c	79

		Seite
7.7.	Synthese der Nonaflate 35d, 37d	83
7.8.	Synthese der Damsylate 35b	86
7.9.	Durchführung der Solvolysen	88
7.9.1.	Solvolysen der Tosylate 35a in 97% Trifluorethanol	88
7.9.2.	Solvolysen der Tosylate 35a und 38a in Trifluoressigsäure	89
7.9.3.	Solvolysen der Triflate 35c, 37c und 38c in 80% und 97% Trifluorethanol	91
7.9.4.	Solvolysen der Triflate 35c, 37c und 38c in Trifluoressigsäure	92
7.9.5.	Solvolysen der Nonaflate 35d und 37d in 97% Trifluorethanol	93
7.9.6.	Solvolysen der Nonaflate 35d und 37d in Trifluoressigsäure	93
7.9.7.	Solvolysen der Damsylate 35b in 67%-iger Schwefelsäure	94
7.10.	Synthese der Vergleichssubstanzen	95
7.10.1.	Darstellung des 8-Methyl-bicyclo[4.2.0.]-octan-7-on(62)	95
7.10.2.	Darstellung des Bicyclo[4.2.0.]octan-7-on (58)	98
7.10.3.	Synthese des Propionylcyclohexens(70)	98
7.10.4.	Synthese des Propinylcyclohexens(68)	99
7.11.	Isolierte Solvolyseprodukte	100
7.11.1.	Das trans-2-Propinylcyclohexyl-System 59	100
7.11.2.	Das cis-2-Propinylcyclohexylsystem 37	101
7.11.3.	Das trans-2-Phenylethinylcyclohexyl-System 97	101
7.11.4.	Das trans-2-Ethinylcyclohexyl-System 57	102
7.11.5.	Das 3-Methyl-hexin-4-yl-2-System 38	103
7.11.6.	Das trans-2-Propinylcyclopentyl-System 112	105

		Seite
7.11.7.	Das trans-2-Ethinylcyclopentyl-System 118	107
8.	Literatur	109

Abkürzungen

DMSO	= Dimethylsulfoxid
HMPT	= Hexamethylphosphorsäuretriamid
THF	= Tetrahydrofuran
TFA	= Trifluoressigsäure
TFE	= 2,2,2-Trifluorethanol
OTs	= p-Toluolsulfonat(Tosylat)
ODam	= Dimethylaminobenzolsulfonat(Damsylat)
OTf	= Trifluormethansulfonat(Triflat)
ONf	= Nonafluor-n-butansulfonat(Nonaflat)
$(Tf)_2O$	= Trifluormethansulfonsäureanhydrid
$(Nf)_2O$	= Nonafluor-n-butansulfonsäureanhydrid
RT	= Retentionszeit
TMS	= Tetramethylsilan
GC	= Gaschromatographie
MS	= Massenspektroskopie

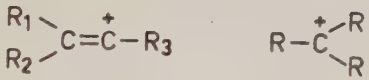
Umrechnungsfaktor für die Druckangaben: 1Torr = 1,33 mbar

Theoretischer Teil

1. Einleitung

1.1. Erzeugung von Vinylkationen durch Homopropargylumlagerung

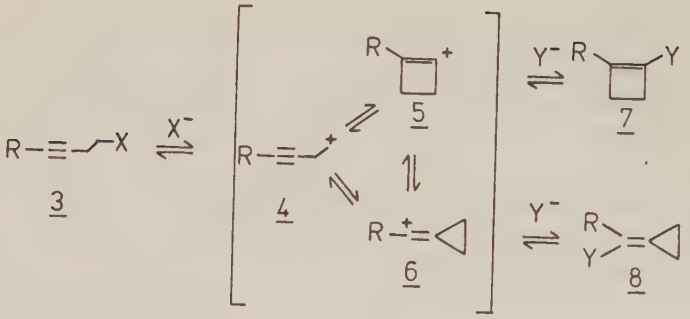
Vinylkationen sind disubstituierte Carbeniumionen des Typs 1. Sie treten z.B. bei Solvolysereaktionen als instabile Zwischenstufen auf.



1 2

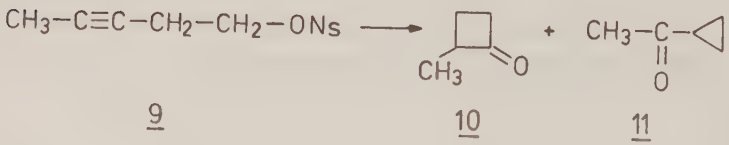
In den letzten Jahren lieferten eine Reihe von Arbeiten[1] die Erkenntnis, daß Vinylkationen zwar instabiler als entsprechende trisubstituierte (gesättigte) Carbeniumionen 2 sind, sich aber in ihren Reaktionen von diesen jedoch wenig unterscheiden. Vinylkationen zeigen somit auch Umlagerungs-, Substitutions- und Eliminierungsreaktionen. Ebenso ist ihr Verhalten gegenüber Nucleophilen mit gesättigten Carbeniumionen vergleichbar. Auch durch Umlagerungsreaktionen können Vinylkationen intermediär erzeugt werden. Die Homopropargylumlagerung[2] liefert intermediär neben dem Carbeniumion 4 je nach Art des Substituenten R die Vinylkationen 5 und 6, die zu den Solvolyseprodukten 7 und 8 weiterreagieren (Schema 1).

Schema 1: Homopropargylumlagerung

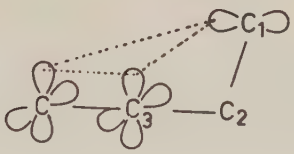


1.2. Mechanismus der Homopropargylumlagerung

Wie im Falle der Homoallenylumlagerung[3)] so kann auch bei Acetylenderivaten im Verlauf der Solvolyse Beteiligung einer π -Bindung auftreten. Diese kann als ein spezieller Fall der elektrophilen Addition eines Carbeniumions an eine Dreifachbindung angesehen werden, oder aber als eine direkte nucleophile Substitution durch die Dreifachbindung. Die Umlagerung wurde zum ersten Mal bei der Formolyse des 1-Pentin-3-yl-β-naphthalinsulfonates (9) beobachtet[2a)]. Man erhielt 2-Methylcyclobutanon(10) zu ungefähr 20% und Methylcyclopropylketon(11) in geringeren Ausbeuten.

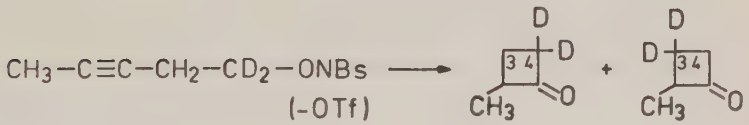


Die lineare Anordnung der C-Atome im Acetylensystem 12 vermindert die Möglichkeit der Überlappung der π -Elektronenwolke mit dem vakanten p-Orbital bei C_1 beträchtlich.



12

Die Solvolyse der Deuterium-markierten Verbindung 13 zeigte, daß das intermediäre Vinylkation 5 aus einer symmetrischen Zwischenverbindung entsteht, da 14 eine gleiche Deuteriumverteilung in den Positionen 3 und 4 besitzt[2e,4].



13 14

Dies wurde durch die Bildung des Ions 6 erklärt, welches sich schnell zu 5 umlagert.
Außerdem fand man, daß die Solvolysegeschwindigkeiten und die Produktverteilungen von der Natur der Abgangsgruppe wie auch vom Lösungsmittel abhing[5,6].
Die Ausgangsverbindung 3 besitzt eine stark elektronegative Abgangsgruppe X am α-C-Atom. Sie erzeugt dort eine postitive Partialladung. Das Lösungsmittel seinerseits erhöht die Bindungspolarisierung und durch den nachfolgenden Angriff der nucleophilen Nachbargruppe tritt die Umlagerung ein.

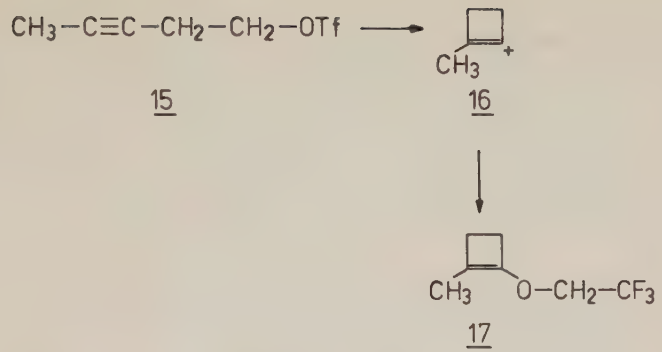
Folgende besonders leicht abzuspaltende Gruppen finden Verwendung:

Abgangsgruppe	Geschwindigkeitskonstante, k_{rel}
p-Toluolsulfonat(Tosylat)	1
Trifluormethansulfonat(Triflat)	8×10^4
Nonafluor-n-butansulfonat(Nonaflat)	16×10^4

Triflate und Nonaflate zeigen eine um ein Vielfaches höhere Geschwindigkeitskonstante bei Solvolysen als Tosylate[7]. Gramstead und Haszeldine[8] synthetisierten zum ersten Mal die Perfluoralkylsulfonsäureester. Die stark elektronenanziehende Wirkung der Perfluoralkylsulfonate kann nicht nur auf dem -I-Effekt der Fluoratome beruhen, auch die Fähigkeit des Schwefels einen Teil der Ladung durch d-Elektronen zu stabilisieren[9] ist hier von Bedeutung.
Aber nicht nur die Abgangsgruppe ist für das Ausmaß der Umlagerungsreaktion ausschlaggebend. Lösungsmittel mit hoher Ionisierungsstärke und geringer Nucleophilie, wie Trifluorethanol oder Trifluoressigsäure, unterstützen den Beteiligungsprozeß durch Solvatisierung des entstehenden Kations[10].

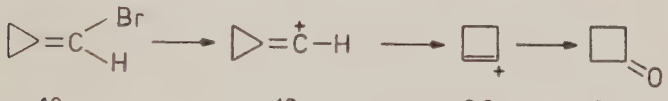
1.3. Das Cyclobutenyl-System

Außer dem Cyclopropylidenmethylkation 6 (R=CH_3) wurde auch das Cyclobutenylkation 5 als intermediäres Carbeniumion bei der Homopropargylumlagerung vorgeschlagen. Das Cyclobutenylkation konnte inzwischen auch in Form des Vinyltrifluoräthyläthers 17 nachgewiesen werden und zwar bei der Homopropargylumlagerung des Pentinyltriflates 15[11].



15 16 17

Das Brommethylencyclopropan 18 solvolysiert unter Entstehung des Cyclobutanons 21. Dies kann nur über das Cyclobutenylkation 20 möglich sein[12].



18 19 20 21

Die einfachste Erklärung für die offensichtlich unerwartet hohe Stabilität des Cyclobutenylkations ist eine nichtklassische Stabilisierung. Von nichtklassischer Stabilisierung[13] spricht man dann, wenn Orbitale mit σ-Charakter oder σ-Bindungen mit hohem p-Charakter (z.B. Cyclopropanbindungen) mit vakanten Orbitalen überlappen. Die resultierende Überlappung hat keinen π-Charakter wie bei der klassischen Stabilisierung, sondern es ist ein Zwischenzustand zwischen σ-und π-Bindung.

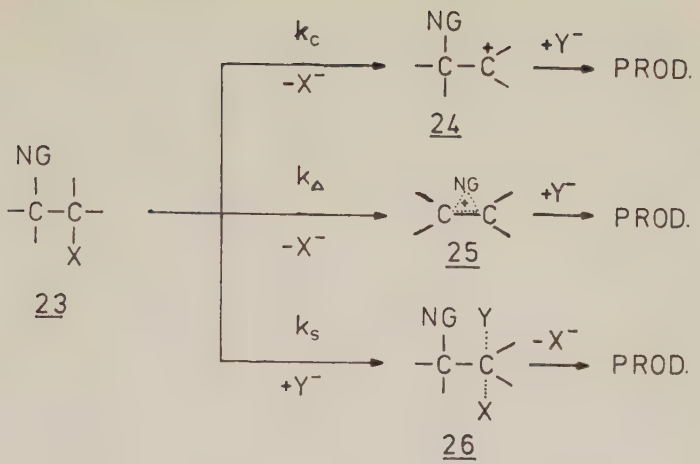
22

CNDO-Berechnungen am $C_4H_5^+$-System haben ergeben, daß das Cyclobutenylkation 20 im Gegensatz zu dem primären Homopropargylkation 4 ein Energieminimun darstellt, und daß ein wesentlicher Teil der positiven Ladung sich auf dem C_2- und C_3-Kohlenstoffatom befindet[14,15]. Das heißt, das σ-Bindungsorbital zwischen C_2-C_3 überlappt mit dem vakanten p-Orbital des Kations bei C_1.

1.4. Nachbargruppenbeteiligung und Reaktionswege bei Solvolysen

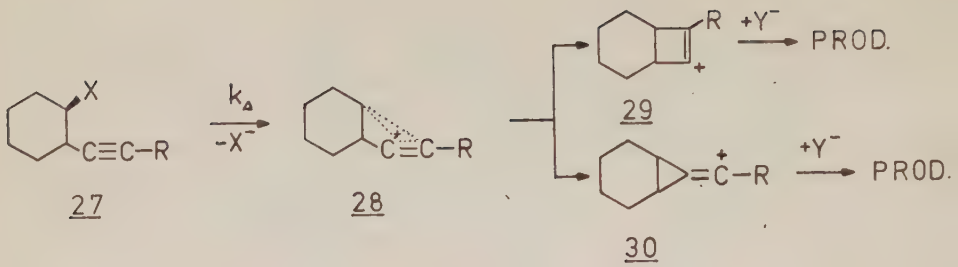
Moleküle mit Elektronendefizit sind im Allgemeinen hoch reaktiv und reagieren daher in vielfältiger Weise, um ihre vakanten Orbitale zu besetzen. Carbeniumionen bilden dabei keine Ausnahme. Grundsätzlich gibt es zwei Möglichkeiten für ein Carbeniumion sein Elektronendefizit auszugleichen. Durch Reaktion mit einer externen Elektronenquelle(z.B. andere Moleküle mit freiem Elektronenpaar) oder durch Zurückgreifen auf eine interne Elektronenquelle.
In beiden Fällen sprechen wir von Beteiligung, wenn der Angriff des nucleophilen Zentrums bei gleichzeitiger Ionisation einsetzt. Die externe Beteiligung ist das Kennzeichen eines S_N2-Prozesses, beim internen Prozeß spricht man von Nachbargruppenbeteiligung oder anchimerer Beteiligung(k_Δ). In jedem Fall greift das nucleophile Teilchen an der Rückseite des C-Atoms mit der Abgangsgruppe an.

Wie Schema 2 zeigt, treten zur k_Δ-Reaktion(anchimere Unterstützung) noch die k_s-Reaktion(Beteiligung anderer Moleküle, vornehmlich Lösungsmittelmoleküle) und die k_c-Reaktion in Konkurrenz. Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der k_c-Reaktion wird das Carbeniumion 24 gebildet, das anschließend mit vorhandenen Nucleophilen zu den Produkten abreagiert. Ein entscheidendes Merkmal der k_Δ-Reaktion ist, daß sich zuerst eine verbrückte Zwischenstufe 25 bildet.



Schema 2 : Reaktionswege bei Solvolysen

Untersuchungen von Olah[16] zeigten, daß allen elektrophilen Reaktionen - wozu auch die k_Δ -Reaktion zählt - ein gemeinsames Prinzip zugrunde liegt:
Die gebundenen Elektronenpaare von sowohl π - als auch σ -Bindungen können allgemein mit dem vakanten Orbital des Elektrophils zweielektronen-dreizentrengebundene Carboniumionen(als Übergangszustand oder Zwischenstufe) bilden, die dann anschließend in dreibindige Carbeniumionen übergehen. Nach dieser Aussage ist die verbrückte Zwischenstufe 25 als zweielektronen-dreizentrengebundenes Carboniumion zu formulieren.
Wenn nun im Verlauf der k_Δ -Reaktion die Nachbargruppe an das Reaktionszentrum gebunden bleibt, so sprechen wir von einer Umlagerung. Schema 3 beschreibt den Spezialfall der Homopropargylumlagerung sekundärer Homopropargylderivate des Typs 27. Voraussetzung für die Umlagerung ist, daß im ersten Schritt der Reaktion(27 ⟶ 28) die überlappungsfähigen Orbitale für den Übergangszustand vorhanden sind. Dies ist genau dann der Fall, wenn die beiden Substituenten in 27 die bis-axiale Lage einnehmen.



Schema 3 : Spezialfall einer Homopropargylumlagerung

Bemerkenswert für Reaktionen mit Nachbargruppeneffekt ist die wesentlich höhere Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber analogen Reaktionen ohne Nachbargruppenbeteiligung, wenn die Beteiligung während des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes auftritt.
Es gilt:

$$k_{ges} = k_s + k_c \quad \text{(Gl.1; ohne Nachbargruppeneffekt)}$$

$$k_{ges} = k_s + k_c + k_\Delta \quad \text{(Gl 2; mit Nachbargruppeneffekt)}$$

Die höhere Reaktionsgeschwindigkeit der Umlagerungsreaktion bedingt nicht nur ein höheres k_{ges}, sondern die Konkurrenzreaktionen k_s und k_c werden dadurch zurückgedrängt. Die freie Aktivierungsenergie $\Delta G^{\neq}$ der k_c-Reaktion ist sicher größer als die der k_Δ -Reaktion[17], denn im Übergangszustand ist der Verteilungsgrad der positiven Ladung bei der k_Δ -Reaktion größer, was thermodynamisch mit einer niedrigeren freien Aktivierungsenergie gleichzusetzen ist.

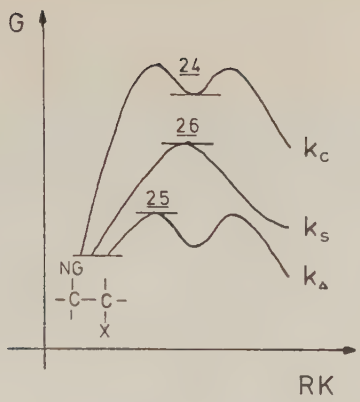
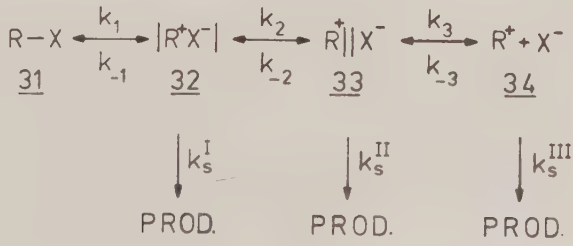


Abb. 1 : Energiediagramm für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der k_c-, k_s- und k_Δ -Reaktion

1.5. Solvolysemechanismus

Winstein hat auf elegante Weise die Einzelheiten des Verhaltens von Ionenpaaren aufgeklärt, die bei bestimmten Arten der Solvolyse als Zwischenstufen auftreten.

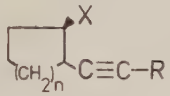


Schema 4 : Solvolyseschema

So gibt es fest zusammenhaltende innere Ionenpaare 32, in denen das Kation soviel Freiheit besitzt, daß es zwar frei rotieren kann und seine ursprüngliche Konfiguration verliert, in denen der Zusammenhalt beider Partner aber immer noch bewirkt, daß die Rekombination zur kovalenten Verbindung der bevorzugt ablaufende Prozeß ist. Daneben gibt es nur locker zusammenhaltende getrennte Ionenpaare 33, in denen das Kation dem Angriff durch Nucleophile von außen zugänglich ist.
Auf der Stufe des inneren Ionenpaares 32, bei dem Kation und Anion eine gemeinsame Solvathülle besitzen, gibt es außer der Rekombination noch die Möglichkeit der Substitution durch das Lösungsmittel von der Rückseite(k_s-Prozeß). Dies führt zur Konfigurationsumkehr des Substitutionsproduktes gegenüber der Ausgangsverbindung 31.
Das solvensgetrennte Ionenpaar 33 kann entweder von der Rückseite durch ein Nucleophil oder von der Vorderseite durch das Lösungsmittel substituiert werden(k_s^{II}).
Der nächste Schritt ist die völlige Trennung von Kation und Anion, die dann jeweils eigene Solvathüllen besitzen und sich anschließend noch als freie, solvatisierte Ionen von einander entfernen. Substitutionsreaktionen können sowohl mit dem Lösungsmittel als auch mit anderen Nucleophilen eintreten.
Alle diese Schritte sind reversibel, das Produktverhältnis hängt vom Verhältnis der Geschwindigkeiten der einzelnen Teilschritte ab.
Die Ergebnisse der Solvolyse von Brommethylencyclopropan(18)[12] lassen erkennen, daß die Umlagerung zum Cyclobutenylderivat auf der Stufe des inneren Ionenpaares stattfindet. k_Δ -Reaktionen lassen sich aus dieser Stufe heraus erklären. Der Ionisierungsschritt zum inneren Ionenpaar 32 wird ausschließlich von der Ionisierungsstärke Y des Lösungsmittels beeinflußt, während für den eigentlichen Dissoziationsschritt vom äußeren Ionenpaar 33 zu den freien Ionen 34 die DK des Lösungsmittels ausschlaggebend ist.

2. Aufgabenstellung

In der vorliegenden Arbeit sollte erstmalig die Frage untersucht werden, ob auch Homopropargylverbindungen der Struktur 35 in der Lage sind bei Solvolysereaktionen unter Beteiligung der Dreifachbindung zu reagieren.

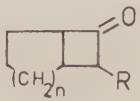


35

R=H, CH_3, Ph, $Si(CH_3)_3$

n=1,2

Weiterhin sollte die Frage geprüft werden, ob dabei gegebenenfalls kondensierte Cyclobutanone der Struktur 36 gebildet werden und ob diese Ketone auf diesem Wege dargestellt werden können.



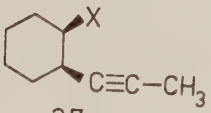
36

R=H, CH_3, Ph, $Si(CH_3)_3$

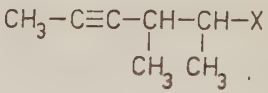
n=1,2

Zum systematischen Studium dieser Umlagerungsreaktion sollten zunächst die noch unbekannten Tosylate(X=OTs) und Triflate(X=OTf) der Struktur 35 dargestellt werden, wobei die Ringgröße mit n=1 und 2 (Cyclopentyl-, Cyclohexylderivate) variiert werden sollte. Die Derivate 35 sollten in der trans-Konfiguration vorliegen.
Die Solvolysereaktionen der Tosylate und Triflate 35 sollen in Lösungsmitteln verschiedener Ionisierungsstärke und Nucleophilie untersucht werden. Die dabei erhaltenen Produkte sind im einzelnen aufzuklären.
Zum weiteren Studium des Mechanismus und der präparativen Anwendbarkeit dieser Reaktion sollte zusätzlich das Homo-

propargylderivat 37 mit cis-Konfiguration und das den cyclischen Derivaten 35 entsprechende acyclische Homopropargylderivat 38 dargestellt und deren Homopropargylumlagerung studiert werden.



37

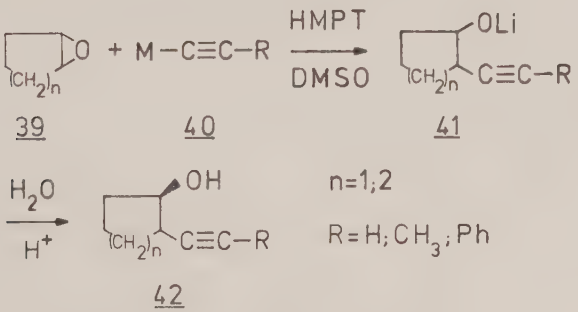


38

3. Synthesen der Ausgangsverbindungen

3.1. Darstellung der trans-2-Alkinylcycloalkanole(42)

Die Aufgabenstellung verlangt die Darstellung der sekundären Homopropargylderivate(Tosylate, Triflate, Nonaflate) 35. Ausgangspunkt für ihre Synthese sind die trans-2-Alkinylcycloalkanole(42). Ein Teil dieser Alkohole ist bekannt, ihre Darstellung ist allerdings aufwendig, und die Ausbeuten lassen meist zu wünschen übrig.
Bei den Überlegungen nach einem neuen Syntheseweg kommt uns die Tatsache zunutze, daß Epoxide mit Lithiumacetylenid in DMSO unter Ringöffnung zu Homopropargylalkoholen reagieren[18]. Wir haben nun gefunden, daß die Ausdehnung der Reaktion auf die cyclischen Epoxide 39 (n=1,2) möglich ist, wenn die Umsetzung des Acetylenids 40(M=Li; R=CH_3, H, Phenyl) in HMPT oder DMSO erfolgt[19]. Dabei sind in HMPT als Lösungsmittel prinzipiell höhere Ausbeuten zu erzielen, während in THF überhaupt kein Umsatz erfolgt.



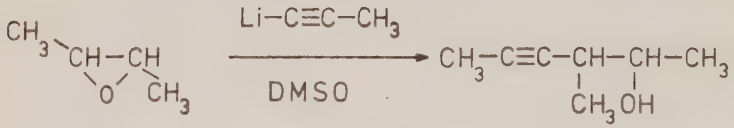
39 40 41 42

Es lag weiterhin nahe, durch Verwendung des nucleophileren, ionogener aufgebauten Natriumpropinids 40(M=Na; R=CH_3) zusätzlich eine Erhöhung der Ausbeute zu erreichen.

Ein Versuch mit Cyclohexenoxid 39(n=2) und Natriumpropinid 40 (M=Na; R=CH_3) unter den angegebenen Bedingungen brachte keinen Erfolg. Im Gegenteil, die Ausbeute betrug nur 4%. Bemerkenswerterweise ermöglichen nur die kovalenteren Lithiumacetylenide 40(M=Li) die nucleophile Ringöffnung.
Deshalb wird zunächst das Lithiumacetylenid 40(M=Li) durch Umsetzung von Lithium mit dem Alkin in flüssigem Ammoniak unter Zusatz von Triphenylmethan als Indikator hergestellt, das HMPT zugegeben und dann das flüssige Ammoniak abgedampft. Bei +15°C wird die eigentliche Umsetzung der Epoxide 39(n=1,2) zum Lithiumalkoholat 41 durchgeführt. Die Hydrolyse führt zum stereospezifisch einheitlichen trans-2-Alkinylcycloalkanol (42). Die Ringöffnung des Epoxids erfolgt dabei nach einem synchronen S_N2-Mechanismus mit Konfigurationsumkehr.

3.2. Darstellung des 3-Methyl-hexin-4-ol(2) (44)

3-Methyl-hexin-4-ol(2) (44) ist auf die gleiche Weise zugänglich wie die trans-2-Alkinylcycloalkanole(42). Anstatt eines cyclischen Epoxides wird das trans-2,3-Butenoxid(43) verwendet.

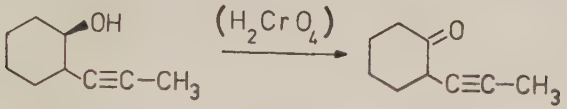


43 44

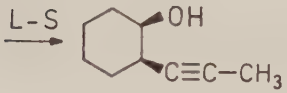
Eine Verbesserung der Ausbeute(17%) bei Verwendung des hochpolaren, aprotischen Solvens HMPT ist zu erwarten. Es sei noch betont, daß eine Allenbildung in diesen durchaus basischen Reaktionsmedien bei den angegebenen Bedingungen nicht zu beobachten ist.

3.3. Darstellung von cis-2-Propinylcyclohexanol(47)

Das Syntheseprinzip beinhaltet zuerst eine Oxydation[20,21] des sekundären trans-2-Propinylcyclohexanols(45) mit Chromsäure zum 2-Propinylcyclohexanon(46) und anschließend eine stereoselektive Reduktion mit L-Selectrid(Lithium-tri-sec-butyl-borhydrid) zum cis-2-Propinylcyclohexanol(47).

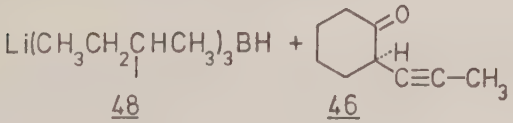


45 46

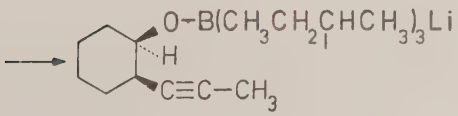


47

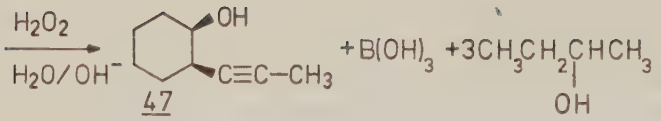
Ein Überschuß des Oxydationsmittels Bichromat/Schwefelsäure ist notwendig, um den sterisch gehinderten Alkohol 45 zu oxydieren. Das C-H-acide Keton 46 ist recht instabil und kann deshalb nur durch Umkondensieren gereinigt werden. Es ist angezeigt, das Keton 46 sofort zu reduzieren. Unter Anwendung des sterisch gehinderten L-Selectrids(48) als reduzierendes Metallhydrid in THF läßt sich stereoselektiv[22,23] nach Umsetzung mit H_2O_2 das cis-2-Propinylcyclohexanol(47) in guten Ausbeuten erhalten. Im entscheidenden Reaktionsschritt wird ein Hydrid-Ion vom Borhydrid 48 auf den Carbonylkohlenstoff übertragen.



48 46

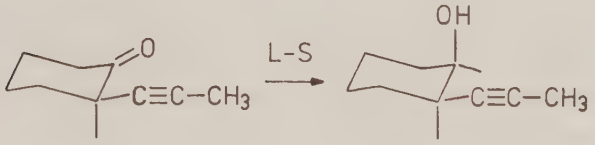


49



47

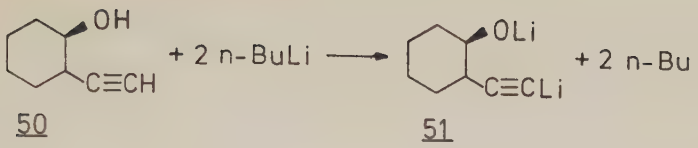
Nach anschließender Oxydation von 49 mit Wasserstoffperoxid im alkalischen Medium werden 93% cis-2-Propinylcyclohexanol(47) und 7% trans-2-Propinylcyclohexanol(45) erhalten. Obwohl für die Reduktion nur ein Äquivalent L-Selectrid(48) notwendig ist, verlangt die hohe C-H-Acidität des Ketons 46 den Einsatz von mindestens zwei Äquivalenten des Borhydrids. Denn primär reagiert das L-Selectrid mit dem aciden Wasserstoff in α-Stellung zur Carbonylgruppe.
Nach einem kürzlich erschienenen Artikel von Wigfield[24] über die Stereochemie bei Reduktionen von Ketonen mit Hydriden erhält man mit L-Selectrid immer den Alkohol mit axialer Stellung der Alkoholfunktion.



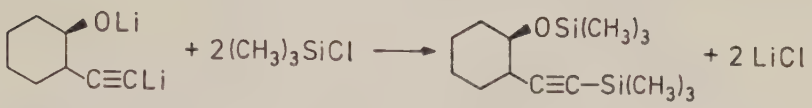
46 47

3.4. Darstellung von trans-2-Trimethylsilyl-ethinyl-cyclohexanol (53)

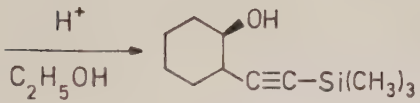
Im ersten Schritt der Reaktionsfolge reagieren zwei Äquivalente n-Butyllithium mit den aciden Wasserstoffatomen eines Mols des trans-2-Ethinylcyclohexanols(50) zur Dilithiumverbindung 51. In organischen Lösungsmitteln bildet sich mit Trimethylsilylchlorid aus 51 der Silylether 52. Durch vorsichtige saure Behandlung des Silans 52



50 51



51 52

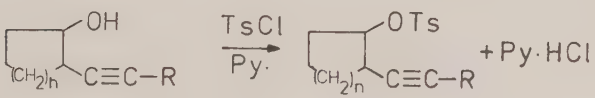


53

in Ethanol läßt sich die Trimethylsilylethergruppe selektiv spalten. Es wird das bisher noch nicht dargestellte trans-2-Trimethylsilyl-ethinylcyclohexanol(53)[25] erhalten.

4. Darstellung der Sulfonate

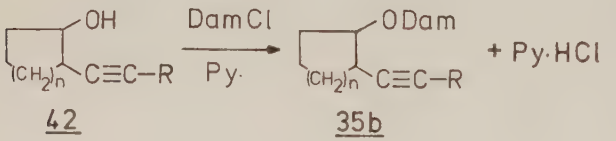
4.1. Tosylate 35a(X=OTs) und Damsylate 35b(X=ODam)



42 35a

R = H; CH_3; Ph; $Si(CH_3)_3$ n=1; 2

Synthetisiert werden die Tosylate 35a in Analogie zur Vorschrift in der Arbeit von Wilcox und Shibber[26]. Die Umsetzung des Alkohols 42 mit p-Toluolsulfonsäurechlorid in absolutem Pyridin wird bei +25°C durchgeführt. Zum Teil entstehen kristalline Produkte, sonst hellgelbe Öle. Durchweg werden befriedigende Ausbeuten erzielt.

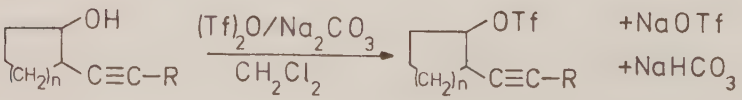


42 35b

R=H; CH_3 n=1;2

Anstatt des p-Toluolsulfonsäurechlorids wird zur Herstellung der Damsylate 35b [27] das Dimethylaminobenzolsulfonsäurechlorid verwendet. Nach Bergman[28] wird das Säurechlorid durch Methylierung von Sulfanilsäure mit Dimethylsulfat und anschließender Chlorierung des Natriumsalzes der Dimethylaminobenzolsulfonsäure mit Oxalylchlorid erhalten.

4.2. Triflate 35c(X=OTf)

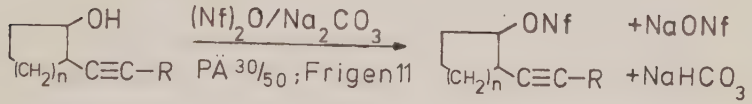


42 35c

R=H;CH_3; Ph; $Si(CH_3)_3$ n=1;2

Bei -78°C wird das Trifluormethansulfonsäureanhydrid mit Methylenchlorid und der 1,2-fachen äquimolaren Menge an Natriumcarbonat vorgelegt. Vorsichtig ist dann der Alkohol 42 zuzutropfen[29]. Die Umsetzung zum Triflat 35c läuft über Nacht vollständig ab. Die Aufarbeitung erfolgt mittels Säulenchromatographie auf Kieselgel mit Petrolether 30/50. Für einen einwandfreien Umsatz zum Triflat ist die sofortige Abpufferung entstehender Säurespuren durch das Natriumcarbonat von Bedeutung. Ansonsten nimmt die Polymerisation unverhältnismäßig stark zu.
Die meist instabilen Triflate 35c können nur durch die beschriebene Darstellungsmethode erhalten werden. Ihr Vorteil besteht darin, daß eine wäßrige Aufarbeitung der reaktiven Triflate vermieden wird,und die Abtrennung des Puffers einfach ist.

4.3. Nonaflate 35d(X=ONf)

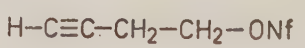


42 35d

R=H;CH_3; Ph n=1;2

Die Darstellung der noch reaktiveren Nonaflate 35d lehnt sich eng an die der Triflate 35c an. Aus Löslichkeitsgründen darf allerdings die Reaktionstemperatur nicht unter -30°C absinken. Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Alkohole 42 in Petrolether 30/50 sind rund 3ml Frigen 11 zuzusetzen. Das Nonafluor-n-butansulfonsäureanhydrid ist aus dem Kaliumsalz der Nonafluor-n-butansulfonsäure erhältlich[30]. Die Instabilität der Nonaflate hat häufig zur Folge, daß ^{1}H-NMR-Spektren nicht mehr herzustellen

sind. In inerten Lösungsmitteln wie Petrolether sind die Nonaflate einigermaßen haltbar. Reine Nonaflate neigen zu rascher Polymerisation. Die Reinigung der Nonaflate mittels Säulenchromatographie darf nur auf Florisil als Adsorptionsmittel erfolgen. Denn gerade auf dem polaren Adsorbens Kieselgel mit Aktivitätsstufe II-III zeigen hochreaktive sekundäre Nonaflate 35d zum Teil beachtliche Umlagerungsraten. Das auf der Oberfläche des Kieselgels adsorbierte Wasser wirkt als ionisierendes Agens. Die adsorbierten Wassermoleküle sind zur Substitution nicht mehr in dem Maße fähig, wodurch dann die Umlagerung in den Vordergrund gedrängt wird. Erstaunlich ist dabei, daß das primäre Butinylnonaflat 54 auf Kieselgel keine Umlagerung mehr zeigt.

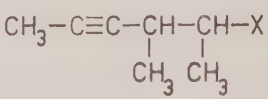


54

Sekundäre, cyclische Nonaflate 35d mit R=H, Phenyl, bei denen auch in hochionisierenden Lösungsmitteln keine Umlagerung auftritt, lagern ebensowenig auf Kieselgel um. Eine präparative Anwendung dieses Effektes ist nicht sinnvoll, da mit Damsylaten eine noch höhere Umlagerungsrate zu erzielen ist.

4.4. Tosylat 38a und Triflat 38c

Beide Sulfonate 38a(X=OTs) und 38c(X=OTf) werden in gleicher Weise wie die Tosylate 35a und die Triflate 35c aus dem entsprechen Alkohol dargestellt.



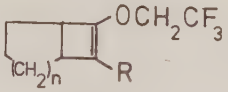
38

5. Solvolysen

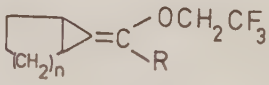
5.1. Allgemeine Durchführung und Aufarbeitung der Solvolysen

Aus den früheren Arbeiten unseres Arbeitskreises[1e)] ist bekannt, daß Homopropargylverbindungen bei der Solvolyse in Lösungsmitteln hoher Ionisierungsstärke und geringer Nucleophilie am meisten Cyclisierung zeigen. Diese Forderungen erfüllen die Trifluoressigsäure[10a)], das Trifluorethanol[31)] sowie 67%-ige Schwefelsäure[32)].
Im Verlauf der Solvolyse bildet sich die der Abgangsgruppe entsprechende Säure. Durch einen geeigneten Puffer ist diese zu neutralisieren. Wie H. Stutz[33)] am Pent-3-in-1-yl-System zeigen konnte, weisen Solvolysen in Trifluorethanol mit Natriumcarbonat als Puffer die höchsten Cyclisierungsraten auf. Bei Trifluoressigsäure bietet sich ausnahmslos das Natriumsalz der Trifluoressigsäure als Puffer an.
Die Erhöhung der Nucleophilie durch Spuren von Wasser macht sich besonders bei sehr instabilen Estern bemerkbar. Die Reproduzierbarkeit der Produktzusammensetzung ist dann schwer zu erfüllen.
Im Allgemeinen werden die Solvolysen unter Stickstoff in einem 100ml Kolben durchgeführt. Pro Gramm zu solvolysierendem Ester werden 20ml Lösungsmittel verwendet. Vorgelegt wird das Lösungsmittel und das 1,2-fache an Puffer. Ein zu hoher Pufferanteil kann verstärkt das entsprechende Solvensanion bilden, das aufgrund seiner Nucleophilie mit dem Ester in einer S_N2-Reaktion abreagiert. Bei mindestens $-20^{\circ}C$ wird das Sulfonat,in Petrolether gelöst, zugespritzt oder fest zugegeben. Solvolysen hochreaktiver Ester bei unterschiedlichen Temperaturen zeigten, daß Temperaturen um oder über $+25^{\circ}C$ die Eliminierung stark in den Vordergrund drängen. Andererseits vermindert die tiefe Anfangstemperatur keinesfalls die Umlagerungsrate. Eine einfachere

Produktverteilung, weniger Polymere durch geringere Säurestärke sind zusätzliche positive Nebeneffekte einer nicht allzu großen Anfangsgeschwindigkeit der Solvolyse. Im weiteren Verlauf der Solvolyse wird die Kühlung abgeschaltet, so daß eine langsame Temperaturerhöhung auf 25°C erfolgt.
Der vollständige Umsatz eines stabilen Sulfonates(Tosylat) wird mittels Dünnschichtchromatographie überprüft.
Instabile Ester mit Superabgangsgruppen solvolysieren vollständig innerhalb von wenigen Stunden. Der Verlauf wird gaschromatographisch verfolgt. Meist tritt auch eine Farbänderung bei der Solvolyse auf.
Die Aufarbeitung der Solvolysen in Trifluoressigsäure wird wäßrig mit Petrolether 30/50 durchgeführt. Der Vorteil gegenüber Diethylether liegt darin, daß relativ wenig Trifluoressigsäure in die Petroletherphase übergeht. Einmalige Neutralisation mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung genügt.
Solvolysen in Trifluorethanol werden sowohl wäßrig als auch säulenchromatographisch aufgearbeitet. Von der nicht-wäßrigen Aufarbeitung ohne verdünnte Salzsäure wird erwartet, daß die eventuell entstandenen Enolether 55 und 56 erhalten bleiben, denn es ist bekannt[34], daß Enolether eine sehr geringe Säurestabilität aufweisen.



55



56

Damit wäre ein Hinweis auf den Mechanismus der Umlagerung über das Cyclobutenylkation bzw. das Cyclopropylidenmethylkation möglich.

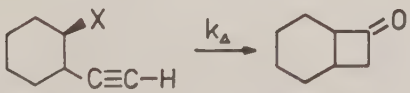
Produktanalysen

Die Produktgemische werden gaschromatographisch sowohl auf gepackten als auch auf Glaskapillarsäulen aufgetrennt und mit

einem FID-Detektor erfaßt. Da viele Solvolysen sowohl Kohlenwasserstoffe, Ether, Ketone als auch Alkohole enthalten, ist eine polare Belegung(EGS, Carbowax 20M) der Säulen am erfolgversprechendsten. Die prozentuale Produktzusammensetzung wird mit einem Integrator ermittelt. Alle Werte sind unkorrigiert in Bezug auf ihre Wiedergabefaktoren.
Ein Teil der Solvolyseprodukte wird durch präparative Gaschromatographie rein gewonnen und mittels ^{1}H-NMR-, IR- und MS-Spektren identifiziert. Sofern eine Reindarstellung durch zu geringe Trennung bzw. zu geringe Konzentration unmöglich war, lieferte eine GC-MS-Kopplung oder ein Retentionszeitenvergleich durch Mischspritzen mit der authentischen Substanz auf zwei Kapillarsäulen unterschiedlicher Polarität den entscheidenden Nachweis.

5.2.1. Solvolysen der trans-2-Propinylcyclohexylsulfonate 59 mit X=OTs, OTf, ONf in Trifluoressigsäure

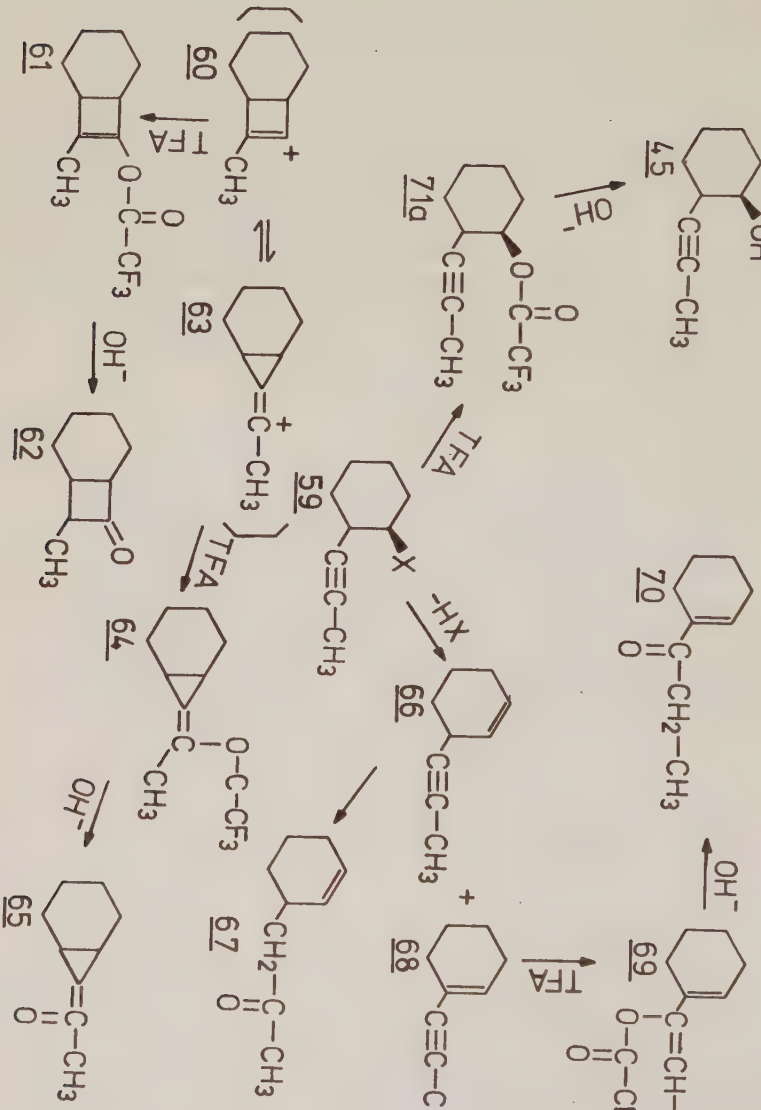
Der Versuch,durch Solvolyse des trans-2-Ethinylcyclohexylsystems 57 mit X=OTs, OTf das Bicyclo[4.2.0.]octan-7-on (58) herzustellen, schlug fehl.



57 58

Aus früheren Arbeiten[2f)] war bekannt, daß eine Methylgruppe durch ihren +I-Effekt die Nucleophilie der Dreifachbindung erhöht. Damit verbunden ist eine höhere Cyclisierungsrate bei primären Homopropargylderivaten. Somit lag es nahe, die Ethinylgruppe in 57 durch eine Propinylgruppe zu ersetzen, um am sekundären Homopropargylsystem 59 doch noch Umlagerung zu beobachten.

Schema 5 : Solvolyseprodukte des Systems 59 in Trifluoressigsäure



In Trifluoressigsäure als Solvens sind die in Schema 5 angegebenen Produkte zu erwarten.
Tab.1 zeigt die Ergebnisse der Solvolysen von 59 in Trifluoressigsäure.

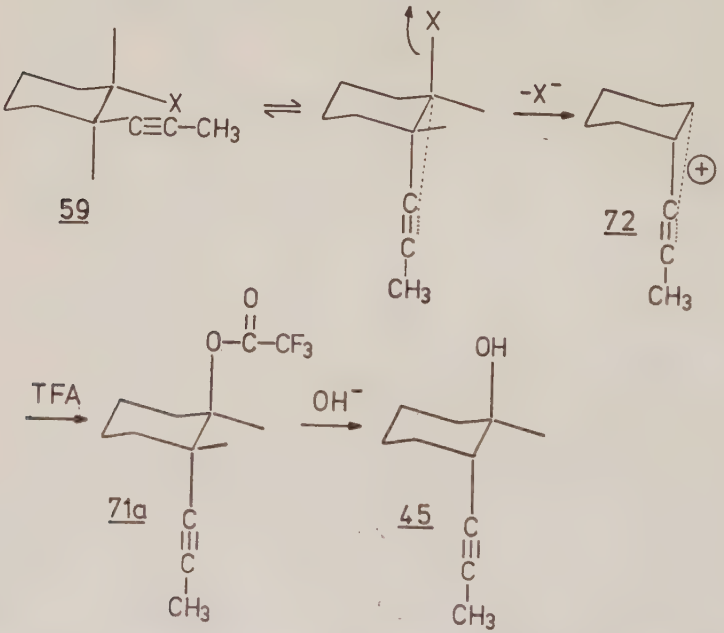
Tab.1: Solvolyseprodukte (Angabe in %) der trans-2-Propinylcyclohexylsulfonate 59 in Trifluoressigsäure
59a: X=OTs; 59c: X=OTf; 59d: X=ONf

Ester	59a	59a*	59c	59c*	59d	59d*
Prod.						
45	-	7	6	88	2	44
62	-	-	1+7	3+5	6+6	5+7
66	-	-	-	-	22	13
67	36	-	-	-	-	-
68	-	-	-	-	11	7
70	27	39	-	-	-	-
71a	6	-	75	-	39	-
73 (ein Keton)	8	20	3	4	5	7

*..... nach der Verseifung

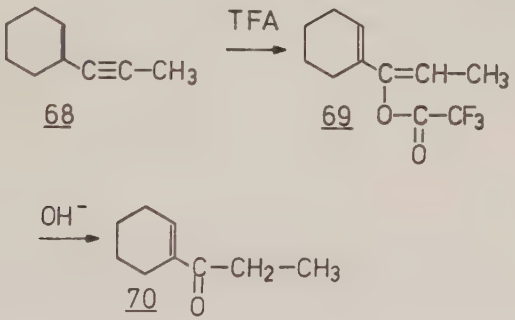
Die maximal erreichbare Umlagerungsrate unter Bildung des Cyclobutanons 62 bei der Solvolyse des Nonaflates 59d beläuft sich auf 12%. Damit ist klar gezeigt, daß eine Erhöhung der Nucleophilie der Dreifachbindung durch die eingeführte Methylgruppe in 59 eine Verbesserung der Umlagerungstendenz bewirkt. Zum ersten Mal ist es gelungen,bei sekundären Homopropargylsulfonaten der Struktur 59,überhaupt Cyclisierung nachzuweisen. Das Dreiringprodukt 65 kann nicht gefunden werden. Ein Produkt 73 mit etwa 5 bis 20% konnte nicht identifiziert werden. Das Trifluoracetat 71a bildet sich als Hauptprodukt bei der Solvolyse des Triflates 59c und des Nonaflates 59d.

Nach Verseifung der eigentlichen Solvolyseprodukte mit einprozentiger ethanolischer Kalilauge entsteht aus dem Trifluoracetat 71a nur das trans-2-Propinylcyclohexanol(45).Die Verseifung des Esters 71a erfolgt unter Erhalt der Konfiguration. Das bedeutet, daß das Trifluoracetat 71a ebenfalls trans-Konfiguration hat. Eine Substitution durch das Lösungsmittel unter Erhalt der Konfiguration wäre z.B. durch eine Beteiligung der Dreifachbindung erklärbar, die sich in der verbrückten Zwischenstufe 72 ausdrückt. Trifluoressigsäure tritt in 72 trotz 1,3 diaxialer Wechselwirkung an die Stelle der Abgangsgruppe X.



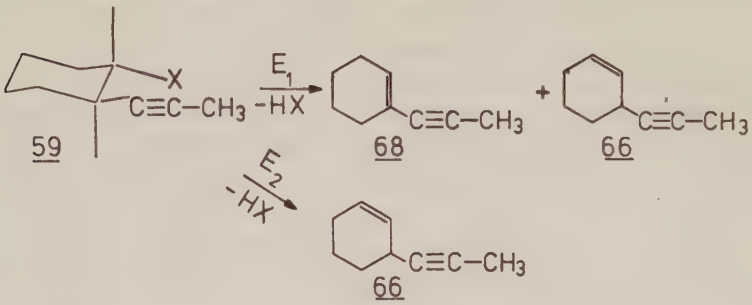
Die Bildung des trans-2-Propinylcyclohexanols(45) aus dem Trifluoracetat 71a ist auch durch O-C-Spaltung erklärbar. Dieser Weg darf nicht ausgeschlossen werden.

Im Gegensatz zum Triflat 59c und Nonaflat 59d bildet sich bei der Solvolyse des Tosylates 59a in Trifluoressigsäure das konjugierte Keton 70 als Hauptprodukt. Der Anteil von 70 bei 59c und 59d beträgt maximal 2%. Eine genauere Untersuchung des Solvolyseverlaufs des Tosylates 59a mittels Gaschromatographie zeigt, daß nach kurzer Solvolysezeit(ca.2h) das Trifluoracetat 71a das Hauptprodukt darstellt. Nach längerer Reaktionszeit(2-3d), vor allem aber bei höherer Temperatur (70°C statt 50°C) verschwindet das Trifluoracetat 71a. Unter Eliminierung(E1) entsteht das Enin 68 aus 71a. Dieses konjugierte Enin 68 addiert dann leicht Trifluoressigsäure unter Bildung des Vinyltrifluoracetates 69. Schon durch wäßrige Aufarbeitung entsteht daraus das konjugierte Keton 70. Dieser Reaktionsverlauf wird durch die Umsetzung des Enins 68 in Trifluoressigsäure bestätigt. Es bildet sich ausschließlich das Keton 70.



Die Reaktion des Ausgangsalkoholes 45 in Trifluoressigsäure bei 50°C verläuft analog wie die Solvolyse des Tosylates 59a. Man erhält dieselben Endprodukte. Allerdings tritt, wie zu erwarten, keine Cyclisierung zu 62 auf. Durch Retentionszeitenvergleich mit einer authentischen Probe von 62 auf zwei verschiedenen Kapillarsäulen sind in der Solvolyse des Tosylates 59a noch 1% Cyclisierung nachzuweisen. Beide isomeren Cyclobutanone 62 entstehen im Verhältnis 1:3.Weder eine Erhöhung des Pufferzusatzes(dreimolarer Überschuß) noch eine Steigerung der Reaktionstemperatur von 50°C auf 70°C ergeben bei der

Solvolyse des Tosylates 59a höhere Umlagerungsraten. Das Nonaflat 59d scheint durch seine Instabilität eher zur Eliminierung von HX unter Bildung von 66 zu neigen.

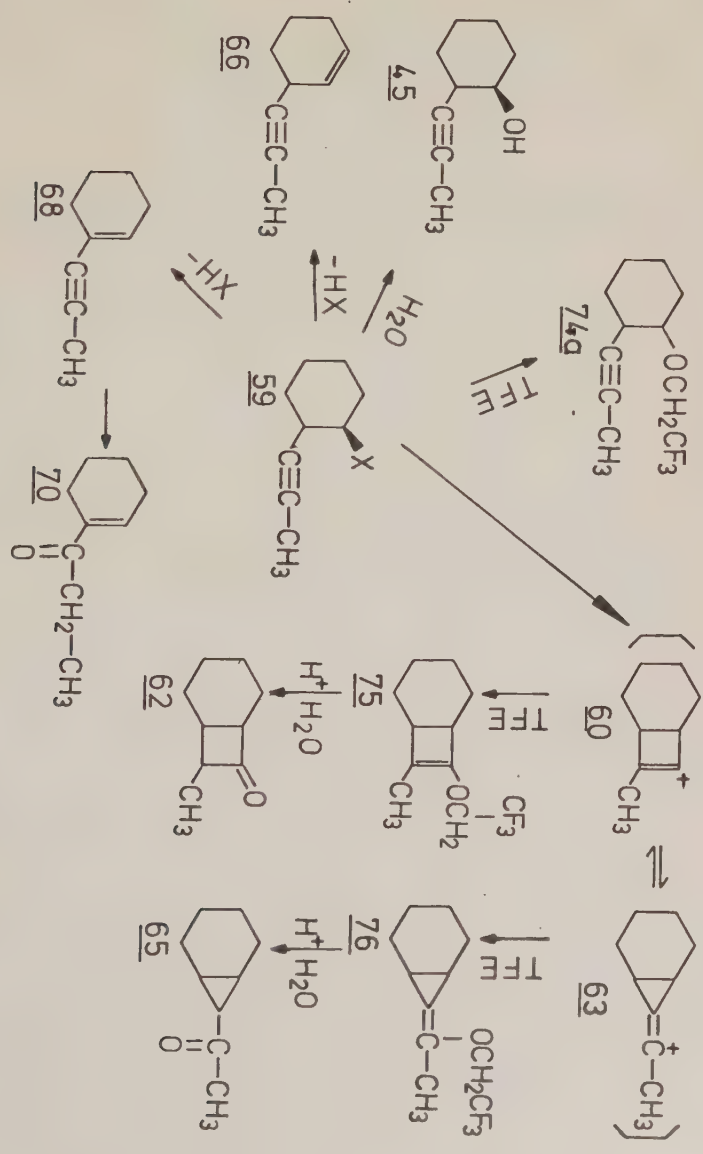


Die Struktur des Ketons 67 ergibt sich lediglich aus dem entsprechenden Massenspektrum.
Außer dem bisher besprochenen Trifluoracetat 71a entstehen noch andere Trifluoracetate in sehr geringen Mengen, die nicht aufgeklärt wurden.

5.2.2. Solvolysen der trans-2-Propinylcyclohexylsulfonate 59 mit X=OTs, OTf, ONf in 97% Trifluorethanol und 80% Trifluorethanol

Um die Abhängigkeit der Umlagerungsrate vom Lösungsmittel zu studieren, werden die Sulfonate 59 in 97% und 80% Trifluorethanol solvolysiert. Die höhere Ionisierungsstärke von Trifluoressigsäure gegenüber Trifluorethanol läßt eigentlich vermuten, daß in Trifluoressigsäure mehr Cyclisierung zu erreichen ist.
In Trifluorethanol als Solvens sind die in Schema 6 angegebenen Produkte zu erwarten.

Schema 6 : Solvolyseprodukte des trans-2-Propinyl-cyclohexyl-Systems 59 in Trifluorethanol



Die Ergebnisse der Solvolysen des Systems 59 in 97% und 80% Trifluorethanol zeigt Tab.2.

Tab.2: Solvolyseprodukte(Angabe in%) der trans-2-Propinyl-cyclohexylsulfonate 59 in 97% und 80% Trifluorethanol
59a: X=OTs; 59c: X=OTf; 59d: X=ONf

Ester	59a	59c	59c*	59d	59d**
Prod.					
45	6	-	43	7	-
62	-	2+4	1+6	13+32	5+17
66	7	4	16	9	-
68	3	4	6	3	-
70	-	-	-	-	22
74a	79	60	23	28	-

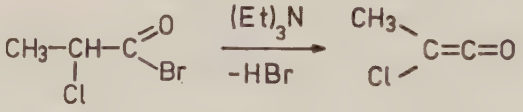
* ...Solvolyseprodukte in 80% Trifluorethanol
** ... Produkte bei Umlagerung auf Kieselgel

Das Solvens kann bei der Solvolyse nucleophile Unterstützung leisten. Wie stark diese Unterstützung im Einzelfall ist, hängt von der Nucleophilie des Solvens ab. Im Fall der sekundären Homopropargylderivate 59 bewirkt die gute Abgangsgruppe und die verwendeten Lösungsmittel hoher Ionisierungsstärke, daß die Solvensreaktion an 59 in den Bereich der S_N1-Reaktion gedrängt wird. Die Ionisierung erfolgt weitgehend ohne nucleophile Unterstützung. Daher dürfte im Vergleich zu primären Homopropargylderivaten die unterschiedliche Nucleophilie des Solvens von geringerer Bedeutung sein.
Dies zeigt sich in der fast gleichen Umlagerungsrate bei der Solvolyse des Triflates 59c in Trifluoressigsäure und 97% bzw. 80% Trifluorethanol.

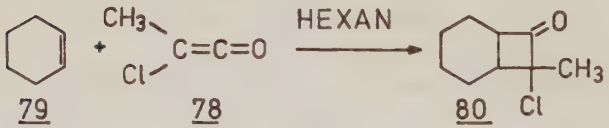
Hingegen liegt die Umlagerungsrate des Nonaflates 59d in 97% Trifluorethanol höher als in Trifluoressigsäure. Es sei in diesem Zusammenhang noch betont, daß die Schwankungsbreite der Cyclisierungsrate bei der Solvolyse des instabilen Nonaflates 59d zwischen 20% und 45% liegt. Da in 97% Trifluorethanol keinesfalls schlechtere Umlagerungsraten zu erzielen sind wie in Trifluoressigsäure, wird in Zukunft auf die Solvolyse in Trifluoressigsäure verzichtet.
Beachtenswert ist zudem noch, daß das instabile Nonaflat 59d eine im Vergleich zum Triflat 59c hohe Umlagerungsrate zeigt. Die stärker ausgeprägte Polarität der C-X-Bindung in 59d bewirkt einen höheren positiven Charakter des α-C-Atoms. Dieser ist wiederum von entscheidender Bedeutung für das Ausmaß der Cyclisierung, denn diese läuft über einen S_N2-ähnlichen Mechanismus ab.
Im Zuge der Aufarbeitung der Nonaflatreaktionsgemische ist zu beobachten, daß das Nonaflat 59d zum Teil auf Kieselgel umlagert. Wird nun - um diesen Effekt auszunützen - das Nonaflatreaktionsgemisch mit Petrolether 30/50 auf eine 60g Kieselgelsäule aufgetragen und anschließend mit Ether eluiert, so enthält das saure Ethereluat 22% 8-Methyl-bicyclo[4.2.0.]-octan-7-on(62). Das endo-Isomer des Ketons 62 hat einen Anteil von 17%. Daneben werden noch 22% des konjugierten Ketons 70 gefunden neben einer Reihe anderer Produkte geringen Anteils. Vermutlich ist der Mechanismus der Umlagerung auf der Säule dem in einem Solvens vergleichbar. Gerade die E1-Reaktion zum Enin 68 mit anschließender Addition von Wasser im Sauren zu 70 legt dies nahe.
In 97% Trifluorethanol läßt sich mit dem Tosylat 59a keine Umlagerung erzielen. Auch eine höhere Solvolysetemperatur (80°C statt 50°C) bringt keinen Erfolg.
Bei Solvolysen in Trifluorethanol stellt der Trifluorethylether 74a meist das Hauptprodukt dar. Eine Spaltung von 74a mit konzentrierter Salzsäure ist nicht möglich. Die Stereochemie des Ethers 74a wurde nicht aufgeklärt.

Stereochemie des 8-Methyl-bicyclo[4.2.0.]octan-7-on(62)

Um die Stereochemie der entstandenen isomeren Cyclobutanone 62 zu klären, werden diese auf unabhängigem Weg synthetisiert. Durch Eliminierung von HBr mit Triethylamin wird aus dem 2-Chlorpropionsäurebromid(77) das Methylchloroketen(78) erhalten.

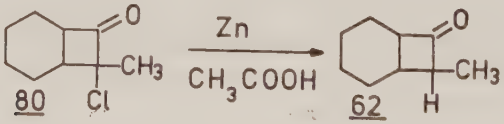


77 78



79 78 80

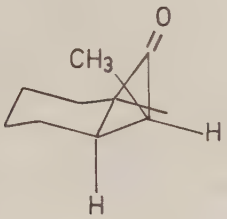
Durch [2+2]-Cycloaddition[35] des Ketens 78 mit Cyclohexen 79 bildet sich das 8-Chloro-8-methyl-bicyclo[4.2.0.]octan-7-on (80). Um das gewünschte Keton 62 zu erhalten, wird 80 in Eisessig mit Zink reduziert[36].



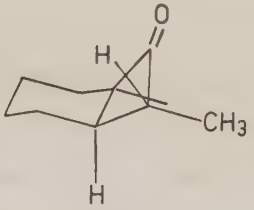
80 62

Die durch Cycloaddition erhaltenen epimeren Cyclobutanone 62a und 62b entstehen im Verhältnis 1:4. Sie unterscheiden sich in der Stellung der Methylgruppe zum Wasserstoffatom am benachbarten Brückenkopf. Das endo-Isomer 62a bildet sich bei der Cycloaddition zu 80%, während das exo-Isomer 62b einen Anteil von 20% erreicht. In den Solvolysen des trans-2-Propinylcycohexylsystems 59 entsteht ebenfalls bevorzugt das

endo-Isomer. Das Verhältnis der beiden Epimere ist nicht konstant und hängt von den Reaktionsbedingungen ab.
Der Cyclobutanonring ist mit dem Cyclohexanring cis-verknüpft. R.Montaigne und L.Ghosez[37] haben gezeigt, daß die Cycloaddition eines Ketens an ein Olefin stereospezifisch nach cis erfolgt. Nach den Untersuchungen von Brady und Roe jr.[35,38] entsteht dasjenige Isomer bevorzugt, bei dem die Methylgruppe endo steht.



62a (endo)



62b (exo)

Die bevorzugte Bildung des endo-Produktes 62a läßt sich anhand der ^{1}H-NMR-Spektren bestätigen. In Analogie zu den Befunden anderer Arbeitsgruppen[38,39] nehmen wir an, daß die endo-ständige Methylgruppe das Signal bei höherem Feld erzeugt. Beide Isomere werden gaschromatographisch isoliert und ihre ^{1}H-NMR-Spektren aufgenommen.

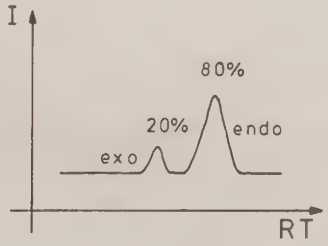


Abb.2: Gaschromatogramm der durch Cycloaddition erhaltenen isomeren Cyclobutanone 62

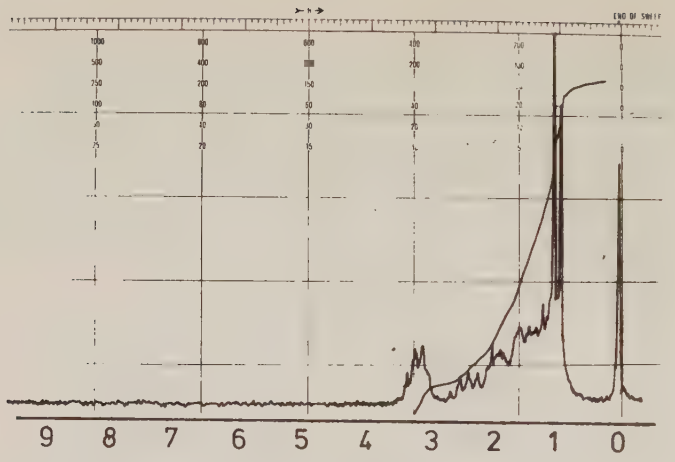


Abb.3: ^{1}H-NMR-Spektrum des endo-8-Methyl-bicyclo[4.2.0.]-octan-7-on(62a)

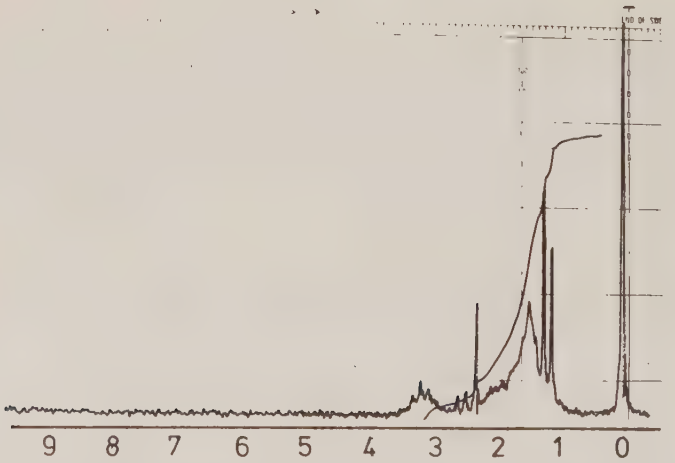
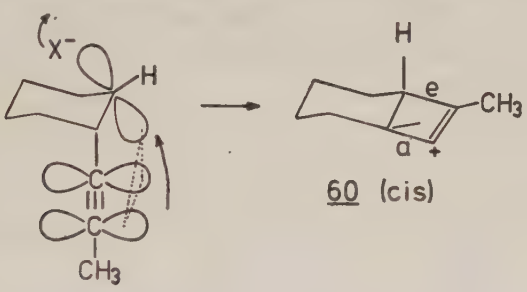


Abb.4: ^{1}H-NMR-Spektrum des exo-8-Methyl-bicyclo[4.2.0.]-octan-7-on(62b)

Das endo-Isomer 62a zeigt das Dublett der Methylgruppe bei δ (ppm)= 1.05. Für das exo-Isomer ergibt sich eine chemische Verschiebung von δ (ppm)= 1.20.
Welche Rückschlüsse auf die Homopropargylumlagerung können aus der bevorzugten Bildung des endo-Cyclobutanons 62a in der Solvolyse der Sulfonate 59 gezogen werden?



60 (cis)

Die cis-Verknüpfung der Ringe ist plausibel durch den Angriff der Dreifachbindung an das elektrophile Zentrum von unten. Im Cyclobutenylkation 60 gibt es weder eine endo- noch eine exo-Position der Methylgruppe. Sie wird erst beim Übergang vom Enol zum Keton festgelegt. Die bevorzugte endo-Position der Methylgruppe gibt damit keinen zusätzlichen Hinweis auf den Mechanismus der Umlagerung.

Schlußfolgerungen

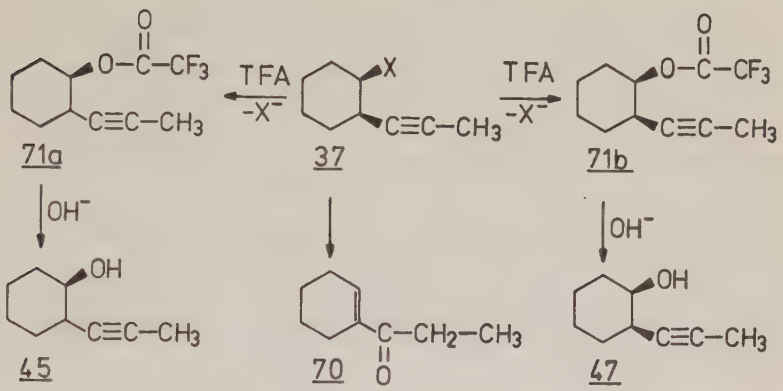
Die Einführung der Methylgruppe in das trans-2-Ethinylcyclohexylsystem 57 zur Erhöhung der Nucleophilie der Dreifachbindung bringt den entscheidenden Durchbruch, um im System 59 eine Cyclisierung zu beobachten. Die Cyclisierungsraten hängen dabei weniger vom Solvens und der Temperatur ab, als von der Abgangsgruppe. Das Nonaflat 59d zeigt die höchste Cyclisierungsrate, während beim Tosylat 59a keine Umlagerung

mehr zu erzielen ist.
Über den Verlauf der Solvolysen kann gesagt werden, daß auf der Stufe des inneren Ionenpaares eine verbrückte Zwischenstufe 72 zu formulieren ist, aus der heraus sowohl Umlagerung zu 62 als auch S_N-Reaktion zu 71a und 74a eintreten kann. Ein Dreiringprodukt 65 ist nicht aufzufinden. Die Lage des Gleichgewichts zwischen dem Cyclobutenylkation 60 und dem Cyclopropylidenmethylkation 63 scheint auf der Seite des Kations 60 zu liegen.

5.3. Solvolysen der cis-2-Propinylcyclohexylsulfonate 37 mit X=OTf, ONf

Um eindeutig zu beweisen, daß die Homopropargylumlagerung sekundärer Homopropargylsulfonate der Struktur 59 von der trans-Stellung beider Substituenten abhängt, ist das solvolytische Verhalten des cis-2-Propinylcyclohexylsystems 37 zu untersuchen. Nach unserer Annahme sollte nur eine Beteiligung der Dreifachbindung bei trans-Stellung der Substituenten am Cyclohexanring eintreten.
Um Vergleiche ziehen zu können, werden die Solvolysen des Systems 37 in Trifluorethanol und Trifluoressigsäure in gleicher Weise durchgeführt wie beim trans-2-Propinylcyclohexylsystem 59.
In Trifluoressigsäure als Solvens sind die in Schema 7 angegebenen Produkte zu erwarten.

Schema 7 : Solvolyseprodukte des cis-2-Propinylcyclohexyl-Systems 37 in Trifluoressigsäure



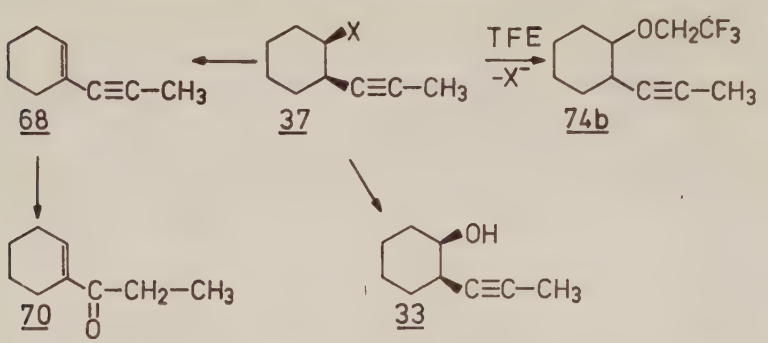
Die Ergebnisse der Solvolysen des Systems 37 in Trifluoressigsäure zeigt Tab.3.

Tab.3: Solvolyseprodukte(Angabe in%) der cis-2-Propinylcyclohexylsulfonate 37 in Trifluoressigsäure
37c: X=OTf; 37d: X=ONf

Produkte	45	47	62	70
Ester				
37c	11	1	-	79
37d	7	75	-	18

Schema 8 zeigt die zu erwartenden Solvolyseprodukte im Lösungsmittel Trifluorethanol.

Schema 8 : Solvolyseprodukte des cis-2-Propinylcyclohexyl-Systems 37 in Trifluorethanol



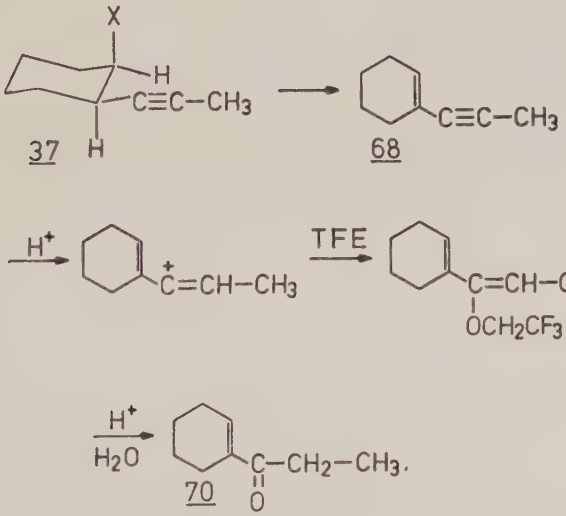
Die Ergebnisse der Solvolysen des Systems 37 in Trifluorethanol zeigt Tab.4.

Tab.4: Solvolyseprodukte (Angabe in %) der cis-2-Propinylcyclohexylsulfonate 37 in 97% Trifluorethanol
37c: X=OTf; 37d: X=ONf

Produkte	47	62	68	70	74b
Ester					
37c	-	-	12	17	62
37d	35	-	-	12	31+12

Eine Cyclisierung zum Cyclobutanon 62 ist nicht mehr zu beobachten. Daraus ist für den Mechanismus der Umlagerung abzuleiten, daß eine Umlagerung nur dann stattfinden kann, wenn bei Austritt der Abgangsgruppe gleichzeitig eine

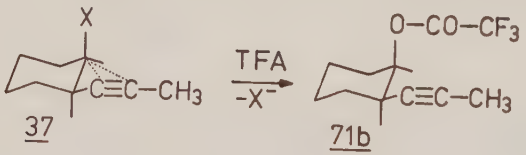
Beteiligung der Dreifachbindung erfolgt. Die Umlagerungsreaktion muß einen S_N2-ähnlichen Übergangszustand durchlaufen. Im cis-2-Propinylcyclohexylsystem 37 ist dieser Übergangszustand nicht mehr realisierbar, wenn auch eine gewisse Beteiligung der Dreifachbindung nicht auszuschließen ist. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Ergebnissen von Collins, Benjamin, Hanack und Stutz[40]. Ihre Isotopenversuche an markierten Homopropargylverbindungen zeigen, daß der Übergangszustand S_N2-Charakter hat, auch wenn er nicht annähernd so linear ist in Bezug auf ein- und austretende Gruppe wie eine typische S_N2-Reaktion.
Im cis-2-Propinylcyclohexylsystem 37 ist eine trans-Eliminierung zum konjugierten Enin 68 möglich. Die antiperiplanare Lage der Substituenten H und X ist gewährleistet.

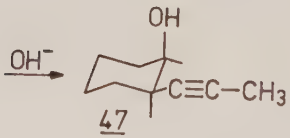


Nicht immer wird bei der Solvolyse in 97% Trifluorethanol die gebildete Säure sofort von Natriumcarbonat abgepuffert. Im Gegensatz dazu bleibt das Enin 68 bei der Umsetzung in Trifluorethanol völlig stabil(3d/50°C). Dieser Effekt zeigt

sich besonders bei der schnell verlaufenden Solvolyse des Nonaflates 37d. Gemäß dem Reaktionsschema geht dadurch das Enin 68 in das Enon 70 über. Erhärtet wird diese Betrachtung durch die Tatsache, daß beim trans-2-Propinylcyclohexylsystem 59 kein oder nur sehr wenig Enon 70 auftritt. Eine Eliminierung erster Ordnung ist nicht völlig auszuschließen.
Die Trifluorethylether 74a und 74b sind aller Wahrscheinlichkeit nach Konfigurationsisomere. Alle Solvolysen der Sulfonate 37 in Trifluorethanol enthalten noch einen geringen Anteil an 74a. Beide Ether 74a und 74b haben ähnliche NMR- und IR- sowie gleiche MS-Spektren. Trotzdem ist aus den NMR-Spektren keine Aussage über die Konfiguration von 74a und 74b möglich.

Der bei der Solvolyse von 37d in Trifluoressigsäure nach der Verseifung zu findende cis-Alkohol 47 spricht eindeutig dafür, daß das primär durch Substitution entstandene Trifluoracetat 71b cis-Konfiguration besitzt.





Ohne eine gewisse Beteiligung der Dreifachbindung ist der Erhalt der Konfiguration bei der Solvolyse des Nonaflates 37d nicht zu erklären. Beim Triflat 37c scheint diese Beteiligung keine Rolle mehr zu spielen. Eine O-C-Spaltung bei der Verseifung der Trifluoracetate 71a und 71b darf nicht ausgeschlossen werden.

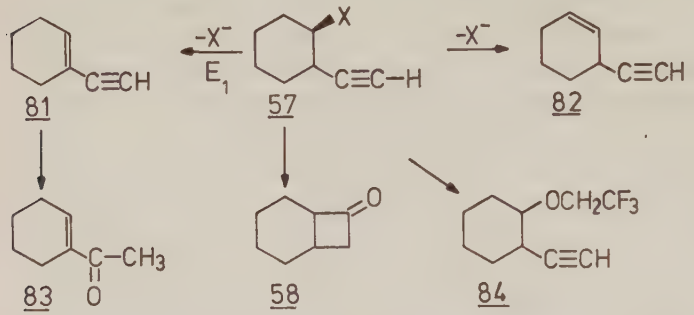
Schlußfolgerung

Trotz Verwendung von Superabgangsgruppen(Nonaflat, Triflat) ist bei cis-Konfiguration der 2-Propinylcyclohexylsulfonate 37 eine anchimere Beteiligung unter Umlagerung nicht mehr möglich. Eine trans-Konfiguration der sekundären Homopropargylsulfonate 35 ist zwingend.

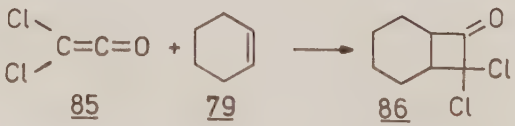
5.4. Solvolysen der trans-2-Ethinylcyclohexylsulfonate 57 mit X=ODam, ONf

Nachdem es in der Diplomarbeit nicht gelungen war, das trans-2-Ethinylcyclohexyltriflat(57c; X=OTf) umzulagern, sollte dies mit dem Nonaflat 57d nochmals versucht werden. Es hat sich inzwischen gezeigt, daß die Nonaflatabgangsgruppe in Trifluorethanol verglichen mit der Triflatabgangsgruppe erheblich höhere Umlagerungsraten liefert als erwartet. Das trans-2-Ethinylcyclohexylnonaflat(57d; X=ONf) wird zweckmäßigerweise in 97% Trifluorethanol mit Natriumcarbonat als Puffer solvolysiert.
Das Schema 9 zeigt die in Trifluorethanol als Solvens zu erwartenden Solvolyseprodukte.
Die Analyse der Solvolyseprodukte ergibt zu 71% verschiedene Trifluorethylether 84 mit gleichem Molekulargewicht.
Neben 7% Enin 82 und 8% Acetylcyclohexen(83) werden noch 2% Bicyclo[4.2.0.]octan-7-on (58) gefunden. Die geringe Umlagerungsrate bestätigt die Vermutung, daß der +I-Effekt der Methylgruppe im trans-2-Propinylcyclohexylsystem 59 die Umlagerung stark begünstigt. Gleichzeitig wird damit eine Antwort auf die Frage erhalten, warum das System 57 mit X=OTf keine Cyclisierung zeigt.

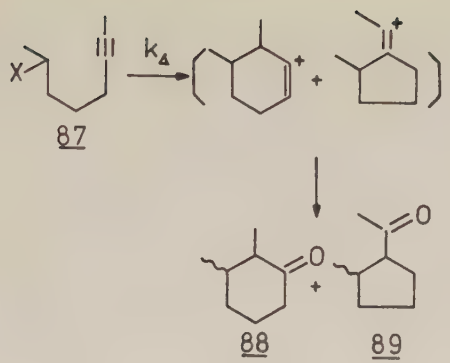
Schema 9 : Solvolyseprodukte des trans-2-Ethinylcyclohexyl-systems 57 in Trifluorethanol



Die Stabilität des Cyclobutanons 58 in den Solvolysemedien Trifluorethanol und Trifluoressigsäure unter vergleichbaren Bedingungen ist gesichert.
Das Bicyclo[4.2.0.]octan-7-on(58) wird durch eine [2+2]-Cycloaddition [35] aus dem Cyclohexen(79) und dem Dichlorketen(85) als Vergleichspräparat dargestellt.



Die thermisch erlaubte Cycloaddition liefert primär das 8,8-Dichlor-bicyclo[4.2.0.]octan-7-on(86). Durch Reduktion[36] mit Zink in Eisessig wird das Bicyclo[4.2.0.]octan-7-on(58) aus 86 erhalten.
In einem kürzlich erschienenen Artikel von P.E.Peterson[27] wird die Beteiligung der Dreifachbindung am 6-Oktin-2-yl-dimethylaminobenzolsulfonat(87) geschildert.
Myhre und Evans[41] weisen in einer Veröffentlichung aus dem Jahr 1969 auf die niedrige Nucleophilie von konzentrierter Schwefelsäure hin. Die geringe Nucleophilie der Schwefelsäure ergibt sich aus der vergleichsweisen hohen Umlagerungsrate



87 88 89

bei der Solvolyse primärer Alkyltosylate in 96%-iger Schwefelsäure. Denn bekanntlich ist die Beteiligung einer Nachbargruppe bei Solvolysereaktionen um so besser, je kleiner die Nucleophilie des ionisierenden Solvens ist[42].
Dieses Medium benützt nun Peterson. Er stellt weiterhin fest, daß in 67%-iger Schwefelsäure die Beteiligung der Dreifachbindung zu den Ketonen 88 und 89 am größten ist. Die Verwendung von p-Dimethylaminobenzosulfonaten(Damsylaten) beruht auf der Tatsache, daß das protonierte Damsylat in Schwefelsäure löslich ist.

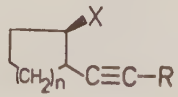
90 91

Andererseits kehrt sich der +I-Effekt des freien Elektronenpaares am Stickstoff durch Protonierung um. Die protonierte Damsylatgruppe 91 ist dann als gute Abgangsgruppe zu bezeichnen.
Die hervorragenden Cyclisierungsraten veranlaßten uns im trans-2-Ethinylcyclohexylsystem 57 ebenfalls die Damsylatgruppe(X=ODam) einzuführen.

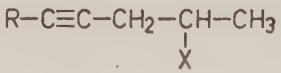
Nach den Angaben der Autoren ist die Solvolyse eines Damsylates in Schwefelsäure innerhalb von 15 Minuten vollständig abgelaufen. Das Damsylat 57b(X=ODam) wird sogar noch nach 1 Stunde Solvolysedauer in 67%-iger Schwefelsäure fast vollständig isoliert. Lediglich etwas Acetylcyclohexen(83) ist entstanden. Ein neuer Versuch,bei dem die Solvolysedauer auf zwei Tage(25°C) erhöht wird, bringt einen vollständigen Umsatz des Damsylates 57b. Zu 90% bildet sich 83 durch säurekatalysierte Addition von Wasser an das Enin 81. In Spuren ist das Cyclobutanon 58 nachzuweisen. Eine Umlagerung ist also praktisch nicht zu beobachten.

Schlußfolgerung

Sekundäre Homopropargylderivate der Struktur 35(mit n=2) scheinen erheblich empfindlicher auf die Veränderung des Substituenten R bzgl. der Cyclisierung anzusprechen, wie sekundäre Homopropargylderivate der Struktur 92.



35 (X=ONf)



92 (X=m-NBs)

Der Vergleich der Cyclisierungsraten beider Systeme 35(n=2) und 92 mit R=H,CH_3 soll diesen Sachverhalt verdeutlichen.

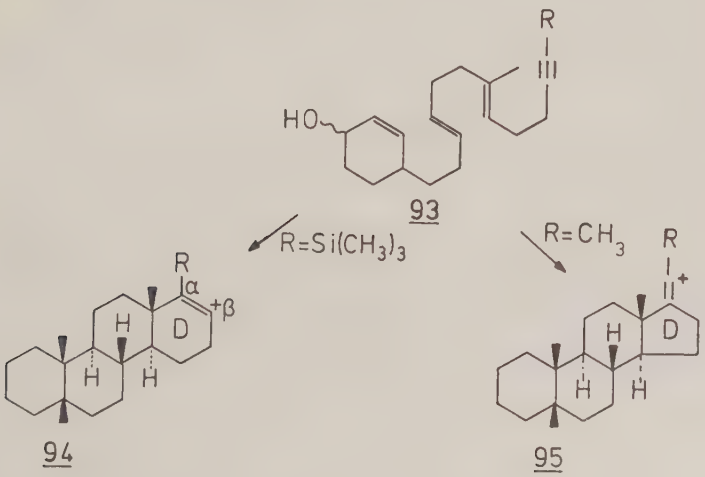
Tab.5: Cyclisierungsraten der Systeme 35(n=2) und 92 in Abhängigkeit vom Substituenten R

System	Cyclisierungsrate
92(R=H)[2f]	19%
92(R=CH_3)[2f]	45%
35(R=H, n=2)	2%
35(R=CH_3, n=2)	45%

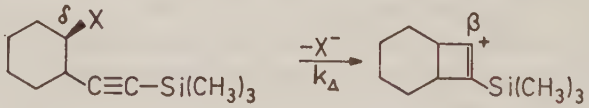
Das System 92 kann als flexibler gegenüber 35(n=2) gewertet werden. Der möglichst lineare S_N2-ähnliche Übergangszustand der Umlagerung ist eher bei 92 zu realisieren. Veränderungen der Nucleophilie der Dreifachbindung im System 35(n=2) müssen sich - da S_N2-Reaktionen stark von der Nucleophilie der eintretenden Gruppe abhängen - schwerwiegender bemerkbar machen.

5.5. Solvolysen der trans-2-Trimethylsilyl-ethinylcyclohexylsulfonate 92 mit X=OTs, OTf

Johnson[43] veröffentlichte vor einiger Zeit einen Beitrag über die Beteiligung der Trimethylsilylacetylen-Gruppe bei biomimetischen Polyencyclisierungen. Wird in 93 als terminale Gruppe die Trimethylsilylacetylen-Gruppe($R=Si(CH_3)_3$) eingeführt, so entsteht als D-Ring in 94 ein sechsgliedriger Ring. Mit der Methylacetylen-Endgruppe($R=CH_3$) bildet sich ein fünfgliedriger D-Ring; siehe 95.



Der Grund für die Bildung des Systems 94 ist darin zu suchen, daß die positive Ladung in β-Stellung zur Trimethylsilylgruppe vom Silicium stabilisiert wird. Eine Erklärung für dieses Phänomen wird von C.Eaborn und Mitarbeitern[44] in der Fähigkeit der Hyperkonjugation des σ-Orbitals einer Si-CH_3-Bindung mit dem leeren p-Orbital des Vinylkations gesehen. Zur Zeit wird noch an einer exakten Erklärung des obigen Tatbestandes gesucht; denn es ist bemerkenswert, daß keinerlei Stabilisierung durch induktive Effekte in α-Stellung auftritt[45].
Bei der Homopropargylumlagerung tritt als Zwischenstufe ein Vinylkation - das Cyclobutenylkation 29 - auf. Eine Stabilisierung des instabilen Cyclobutenylkations 96 durch die β-ständige Trimethylsilylgruppe begünstigt die Umlagerung aus dem trans-2-Trimethylsilyl-ethinylcyclohexylsystem 92.



92 96

Diese Annahme ist zulässig, da nach dem Curtin-Hammond-Prinzip in einem endothermen Prozeß, der zu einem instabilen Zwischenprodukt führt, der Übergangszustand eine Struktur und Geometrie besitzt, die dem instabilen Zwischenprodukt ähnelt. Dies impliziert eine höhere Cyclisierungsrate, da die Konkurrenzreaktionen Eliminierung und Substitution zurückgedrängt werden. Der verglichen mit der Methylgruppe erheblich höhere induktive Effekt der Trimethylsilylgruppe läßt schon eine höhere Umlagerungsrate erwarten.
Die Sulfonate 92(X=OTs,OTf) solvolysieren erheblich langsamer als die trans-2-Propinylcyclohexylsulfonate 59. Der +I-Effekt der Trimethylsilylgruppe setzt sich bis zur δ-Position durch. Die Abgangsgruppe ist dadurch stärker gebunden(Polarität der C-X-Bindung geringer) und somit schwerer solvolytisch zu entfernen.

Durchgeführt werden die Solvolysen der Sulfonate 92(X=OTs,OTf) in Trifluoressigsäure und Trifluorethanol. Zusätzlich ist das Trimethylsilyl-ethinylcyclohexanol(53)nach den Bedingungen von Johnson[43] zu solvolysieren. Werden die Solvolyseprodukte anschließend mit äthanolischer Kalilauge behandelt, um die Trimethylsilylgruppe abzuspalten, so müssen Produkte wie beim trans-2-Ethinylcyclohexylsystem 57 gefunden werden. In keiner Solvolyse ist das Bicyclo[4.2.0.]octan-7-on(58) nachzuweisen. Auf eine vollständige Aufklärung der Solvolyseprodukte wird verzichtet, da keine Umlagerung wie erhofft eintritt.

Schlußfolgerung
Der stabilisierende Effekt der Trimethylsilylgruppe auf das β-ständige positive Zentrum in 96 hat keine Bedeutung. Anscheinend liegt das durch die Trimethylsilylgruppe stabilisierte Sulfonat 92 energetisch so tief, daß der Übergangszustand der Umlagerung nicht mehr durchlaufen werden kann. Eine gewisse Polarität der C-X-Bindung muß vorhanden sein. Es läßt sich nicht abschätzen, welchen Einfluß die Trimethylsilylgruppe auf die Nucleophilie der Dreifachbindung hat(unbesetzte d-Orbitale des Siliciums).

5.6. Solvolysen der trans-2-Phenylethinylcyclohexylsulfonate 97 mit X=OTf, ONf

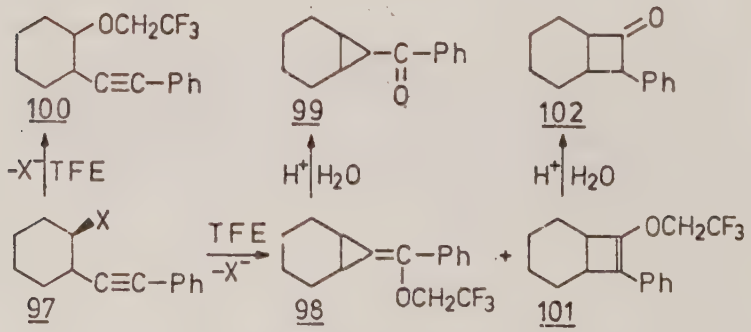
Als Zwischenstufen bei der Homopropargylumlagerung von 3 wird das Cyclopropylidenmethylkation 6 und das Cyclobutenylkation 5 angesehen[2] (siehe Seite 2).
Über die realtive Stabilisierung der isomeren Kationen 6 und 5 durch den Substituenten R, die sich im Dreiring/Vierring-

Verhältnis ausdrückt, macht H.Stutz[33] in seiner Dissertation eine Aussage.

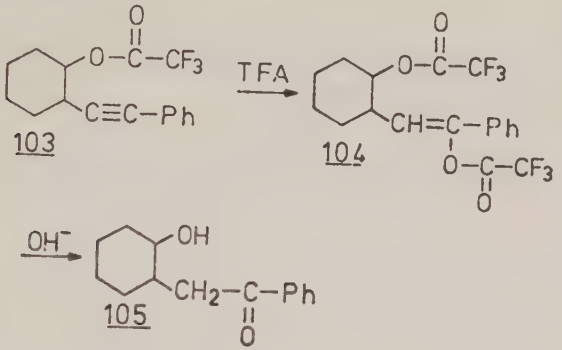
Ein Methylsubstituent begünstigt ausschließlich die Vierringstruktur, beim Phenylsubstituenten ist eindeutig die Dreiringstruktur bevorzugt. Begründet wird dieser Sachverhalt damit, daß Substituenten mit rein induktivem Effekt(Methyl) die Vierringstruktur klar bevorzugen, während bei mesomerem Effekt (Phenyl, +M) die Dreiringstruktur überwiegt. Aus Deuteriumsversuchen[4] ist bekannt, daß Solvolysen von Homopropargylderivaten 3 über eine Dreiringstufe verlaufen. Die Kationen können sich wechselseitig ineinander umlagern. Aufgrund des Mechanismus der Homopropargylumlagerung scheint die dort erreichte Produktverteilung am besten die Stabilitäten der intermediären Kationen 5 und 6 wiederzugeben.

Mit der Bearbeitung des trans-2-Phenylethinylcyclohexylsystems 97 wird die Absicht verfolgt, das bisher nicht beobachtete Dreiringprodukt 99(R=Phenyl) zu finden. Dem Phenylsubstituenten ist außer dem +M-Effekt auch ein -I-Effekt zuzuordnen. Ein Substituent mit -I-Effekt drückt drastisch die Umlagerungsrate herab. Somit beschränkt sich die Untersuchung des Systems 97 auf das Triflat 97c(X=OTf) und das Nonaflat(X=ONf) 97d. Als Solvens wird 97% Trifluorethanol gewählt. Schema 10 zeigt die zu erwartenden Solvolyseprodukte in Trifluorethanol.

Schema 10 : Solvolyseprodukte des trans-2-Phenylethinylcyclohexylsystems 97 in Trifluorethanol



Die Solvolyseprodukte des Triflates 97c und des Nonaflates 97d in 97% Trifluorethanol werden mit Hilfe der präparativen Dünnschichtchromatographie getrennt. In beiden Fällen ist der Trifluorethylether 100 das Hauptprodukt. Zusätzlich wird noch etwas trans-2-Phenylethinylcyclohexanol 42(n=2, R=Phenyl)gefunden. Die Überprüfung des Ergebnisses auf einer Kapillarsäule(SE 52) bestätigt den dargestellten Sachverhalt.
In Trifluoressigsäure bildet sich hauptsächlich aus dem Tosylat 97a(X=OTs) das Phenacylcyclohexanol(105).

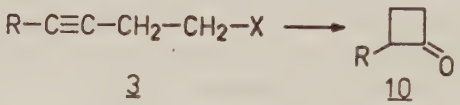


Dieses entsteht durch Addition von Trifluoressigsäure an das Trifluoracetat 103.

Schlußfolgerung
Ein Phenylsubstituent mit -I-Effekt erniedrigt die Nucleophilie der Dreifachbindung doch so stark, daß zumindest bei sekundären Homopropargylderivaten 35(n=2) keine Umlagerung mehr auftritt, dagegen in Trifluoressigsäure überwiegend Additionprodukte gefunden werden[46].

5.7. Solvolysen der 3-Methyl-hexin-4-yl-2-sulfonate 38 mit X=OTs, OTf

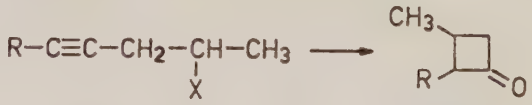
2-Alkylcyclobutanone 10($R=CH_3$) können in hohen Ausbeuten aus den primären Homopropargylderivaten 3 erhalten werden[1f].



3 10

$R=CH_3$ (74%)

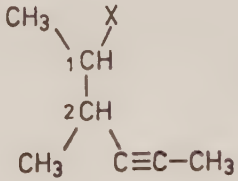
Sekundäre Homopropargylderivate der Struktur 92 erreichen solche guten Ausbeuten nicht.



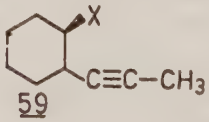
92 105

$R=CH_3$ (45%)

Prinzipiell ist gezeigt worden[2f], daß sekundäre Homopropargylderivate weniger zu Cyclisierung neigen.
Mit der Bearbeitung des Systems 38 wollen wir die Frage klären, ob der Cyclohexanring im System 59 zusätzlich die Umlagerung erschwert.



38

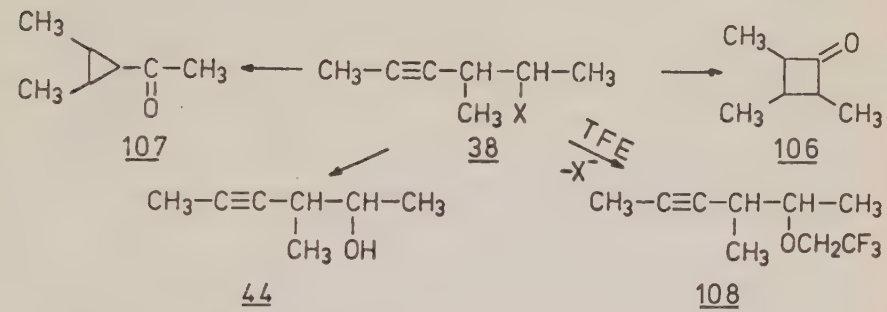


59

Ein Vergleich beider Systeme zeigt, daß an den Positionen 1 und 2 in 38, die die Methylsubstituenten tragen, der Cyclohexanring angeknüpft ist.

Die Solvolysen der Sulfonate 38 werden sowohl in Trifluoressigsäure wie in Trifluorethanol durchgeführt. Schema 11 zeigt die in Trifluorethanol als Solvens zu erwartenden Solvolyseprodukte.

Schema 11 : Solvolyseprodukte des 3-Methyl-hexin-4-yl-2-Systems 38 in 97% Trifluorethanol



Tab.6 enthält die Ergebnisse der Solvolysen des Systems 38 in Trifluorethanol

Tab.6: Solvolyseprodukte(Angabe in %) des 3-Methyl-hexin-4-yl-2-triflates 38c in 97% Trifluorethanol

Produkte	106a	106b	108	44
Ester				
38c	21	15	46	7
38c*	21	14	-	56

*... auf Kieselgel

Entscheidend für die gewählte Fragestellung ist die Solvolyse des Triflates 38c in 97% Trifluorethanol. Mit einer gesamten Umlagerungsrate von 36% an 2,3,4-Trimethylcyclobutanon(106) liegt sie drastisch höher gegenüber dem trans-2-Propinylcyclohexylsystem 59 mit 6-8%. Es bilden sich zwei isomere Cyclobutanone 106. Damit liegt der Verdacht nahe, daß der Cyclohexanring die Umlagerung zusätzlich erschwert. Das System 59 kann den möglichst linearen S_N2-ähnlichen Übergangszustand nicht so optimal erfüllen wie das System 38. Sowohl Cyclohexanring als auch die sekundäre Stellung der Abgangsgruppe vermindern die Umlagerungsrate gegenüber primären, offenkettigen Homopropargylderivaten der Struktur 3.

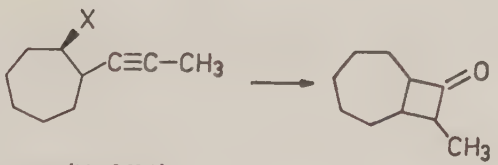
Bei der Solvolyse des Triflates 38c in Trifluorethanol wird zusätzlich zum angegebenen Trifluorethylether 108 zu 5% noch ein anderer Trifluorethylether gefunden, dessen Struktur nicht bestimmt wird. Die Umlagerungsrate schwankt z.T. erheblich, obwohl immer versucht wird unter gleichen Bedingungen zu arbeiten. Bis zu 61% beträgt die Umlagerungsrate des Triflates 38c in Trifluorethanol. Ein Dreiringprodukt 107 kann nicht nachgewiesen werden. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Ergebnissen von V.Vött[2f)], der das System 92 bearbeitete. Nebenbei ist auch hier die Umlagerung des Triflates 38c zum 2,3,4-Trimethylcyclobutanon(106) auf der Kieselgelsäule zu beobachten. Immerhin erhält man 35% Umlagerung, wenn das Triflat 38c auf einer ausreichenden Menge Kieselgel, in Petrolether 30/50 gelöst, verteilt wird. Das Hauptprodukt(56%) stellt allerdings der Ausgangsalkohol 44 dar.
Überraschend ist die recht hohe Cyclisierungsrate des Tosylates 38a in Trifluoressigsäure. Im Gegensatz dazu entstehen aus dem Tosylat 38a in 97% Trifluorethanol nur wenige Prozente an isomeren Cyclobutanonen 106.
Tab.7 zeigt die Solvolyseprodukte des Tosyslates 38a und des Triflates 38c in Trifluoressigsäure.

Tab.7: Solvolyseprodukte(Angabe in %) der 3-Methyl-hexin-4-yl-2-sulfonate in Trifluoressigsäure
38a: X=OTs; 38c: X=OTf

Produkte	44	106a	106b
Ester			
38a*	47	23	10
38c*	82	7	9

*... nach der Verseifung des Trifluoracetates

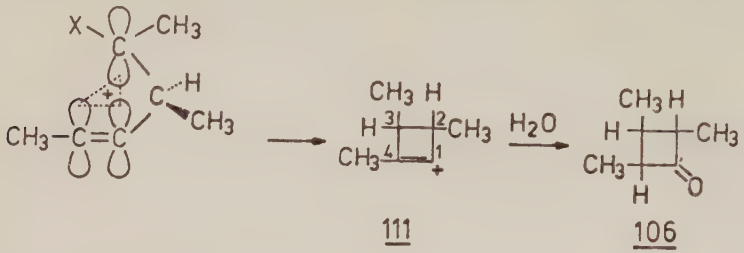
Gleichzeitig mit dem trans-2-Propinylcyclohexylsystem 59 bearbeitete W.Schumacher[47] das trans-2-Propinylcycloheptylsystem 109.



109 (X=OTf) 110

In Trifluorethanol bilden sich durch Solvolyse des Triflates 109c(X=OTf) 13% 9-Methyl-bicyclo[5.2.0.]nonan-8-on(110)und in Trifluoressigsäure sogar 54% Umlagerungsprodukt 110. Der weniger starre Cycloheptanring im System 109 läßt dieses eher wie das offenkettige System 38 bzgl. der Umlagerung solvolysieren.

Betrachtungen zur Stereochemie der beiden isolierten 2,3,4-Trimethylcyclobutanone(106)



111 106

Im ersten Reaktionsschritt bei der Bildung des Cyclobutenylkations 111 können die Methylgruppen an C_2 und C_3 (stereoselektiver Verlauf vorausgesetzt) entweder cis- oder transständig zueinander sein. Im zweiten Reaktionsschritt beim Übergang vom Vinylkation 111 zum Cyclobutanon 106 kann die Methylgruppe an C_4 sich cis und trans zur Methylgruppe an C_3 einstellen. Aus dem Gesagten resultieren zwei mögliche Epimere. Die ^{1}H-NMR-Spektren bestätigen dies.

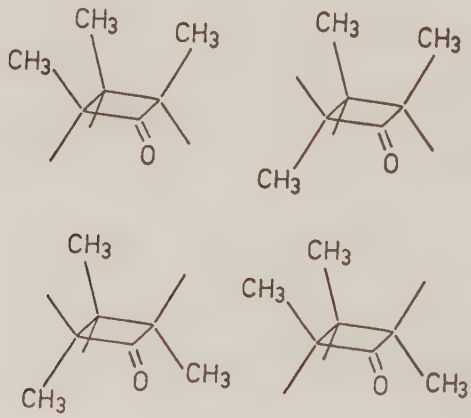


Abb.5: 4 diastereoisomere 2,3,4-Trimethylcyclobutanone(106)

Ein isomeres Cyclobutanon 106 besitzt ein Dublett(δ (ppm)=1.0-1.2) dem sechs Methylprotonen zuzuordnen sind. Die Methylgruppen an C_2 und C_4 stehen entweder Z oder E bzgl. der Methylgruppe an C_3. Beim anderen Isomer 106 ist das Dublett bei δ (ppm)= 1.0-1.2 der sechs Methylprotonen in ein unsymmetrisches Triplett aufgespalten. Folglich haben die Methylgruppen an C_2 und C_4 nicht identische Protonen bzgl. der Methylgruppe an C_3. Von den vier Diastereoisomeren entstehen nur zwei.

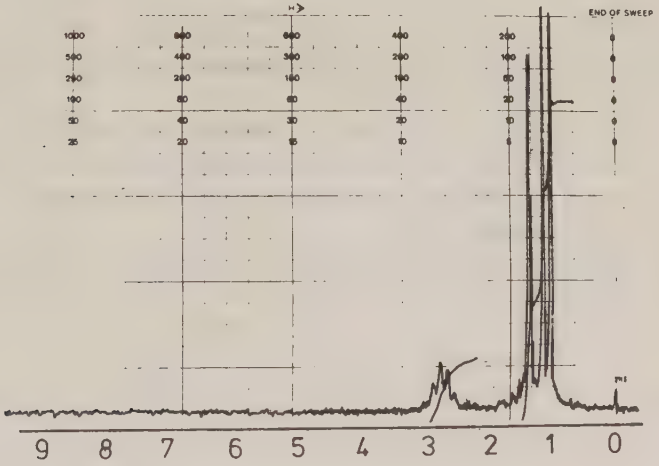


Abb.6: ^{1}H-NMR-Spektrum eines isomeren 2,3,4-Trimethylcyclobutanon(106)

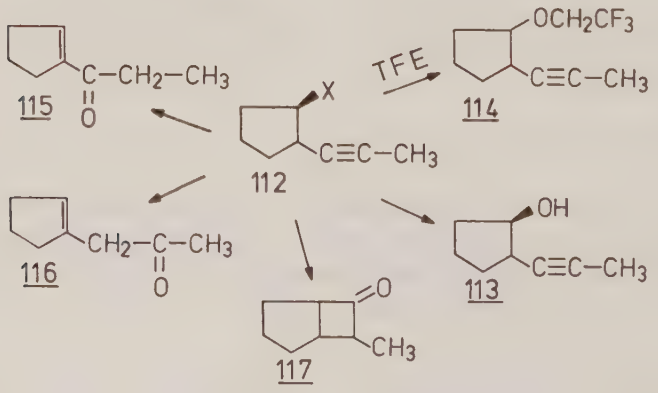
Schlußfolgerung

Das Ausmaß der Umlagerungsreaktion hängt von der Struktur des zu solvolysierenden Esters ab. Sie bestimmt die Realisierbarkeit des S_N2-ähnlichen Übergangszustandes der k_Δ -Reaktion, und damit die Umlagerungsrate.

5.8. Solvolysen der trans-2-Propinylcyclopentylsulfonate 112 mit X=OTs, ODam, OTf, ONf

Nachdem durch die gemeinsamen Untersuchungen mit W.Schumacher experimentell bewiesen wurde, daß die Umlagerungsrate bei sekundären Homopropargylderivaten der Struktur 35 von der verwendeten Ringgröße(n=2,3) abhängt, soll dieser Aspekt näher untersucht werden.
Dazu ist das solvolytische Verhalten des Systems 112 zu studieren. Allerdings ist nach den bisherigen Erfahrungen von der Annahme auszugehen, daß das noch stärker fixierte Cyclopentylsystem 112 eine noch kleinere Umlagerungsrate liefert wie das Cyclohexylsystem 59.
Vom trans-2-Propinylcyclopentylsystem 112 werden das Tosylat 112a, das Damsylat 112b, das Triflat 112c und das Nonaflat 112d dargestellt. Als Solvens dient Trifluorethanol und für das Damsylat 112b Schwefelsäure.
Schema 12 zeigt die Solvolyseprodukte des Systems 112 in 97% Trifluorethanol.

Schema 12 : Solvolyseprodukte des trans-2-Propinylcyclopentylsystems 112 in 97% Trifluorethanol



Die gebildeten Solvolyseprodukte aus den Sulfonaten 112 in Trifluorethanol zeigt Tab.8.

Tab.8: Solvolyseprodukte(Angabe in %) der trans-2-Propinyl-cyclopentylsulfonate 112 in 97% Trifluorethanol
112a: X=OTs; 112c: X=OTf; 112d: X=ONf

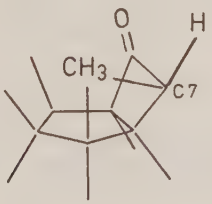
Ester	112a	112c***	112c*	112c**	112d
Produkte					
113	4	-	36	42	7
114a	81	46	25	-	-
114b	5	12	4	-	-
114c	5	1	-	-	2
117a	5	15	12	48	80
117b	-	23	6	5	8

*... mit Pyridin als Puffer
**... auf Kieselgel
***... bei der Aufarbeitung wird das Trifluorethanol abdestilliert ohne vorher das Natriumcarbonat zu entfernen

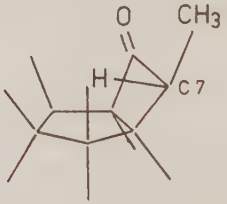
Wie Tab.8 zeigt, tritt die Umlagerung in einem nicht zu erwartenden Ausmaß auf. Das Nonaflat 112d bringt eine Umlagerungsrate von 88% in Trifluorethanol. Es entstehen zwei isomere 7-Methyl-bicyclo[3.2.0.]heptan-6-one(117). Beim Triflat 112c geht die Umlagerungsrate(38%) zurück, liegt aber dennoch eklatant über der des trans-2-Propinylcyclohexyl-

systems 59 mit X=OTf(6%). Immerhin werden beim Tosylat 112a noch 5% Cyclobutanon 117 gefunden. Das Tosylat 59a bildet kein Vierringprodukt mehr. Die Cyclisierungsrate ist vergleichbar mit der des 3-Methyl-hexin-4-yl-2-systems 38 mit X=OTf(36%).

Die Analyse der Solvolyseprodukte ergibt drei verschiedene Trifluorethylether 114 mit gleichem Molekulargewicht, deren Stereochemie durch die ^{1}H-NMR-Spektren nicht aufzuklären ist. Den Hauptanteil stellt der durch Substitution gebildete Ether 114a dar.
Der Erhalt der Konfiguration beim trans-2-Propinylcyclopentanol(113) in der Solvolyse der Sulfonate 112 ist nur unter Beteiligung der Dreifachbindung möglich.
Bei den beiden entstandenen isomeren Cyclobutanonen 117a und 117b wird wiederum ein Diastereoisomer bevorzugt gebildet (112d: X=ONf; Verhältnis 1:10). Die Isomerie besteht in der exo- bzw. endo-Stellung der Methylgruppe.



117a (endo)



117b (exo)

Dreiding und Mitarbeiter[39] zeigen, daß in ^{1}H-NMR-Spektren das Dublett der endo-ständigen Methylgruppe an C7 bei höherem Feld ein Signal ergibt, als bei der exo-ständigen.
Die Zuordnung des Dubletts erfolgt aufgrund des Kern-Overhauser-Effekts. Um ^{1}H-NMR-Spektren der isomeren 7-Methyl-bicyclo[3.2.0.]-heptan-6-one 117 zu erhalten, werden beide Isomere gaschromatographisch aus den Solvolyseprodukten des Nonaflates 112d in Trifluorethanol isoliert.

Das zu 80% entstandene endo-Isomer 117a besitzt das Dublett der Methylgruppe bei δ (ppm)= 0.9. Der Anteil des exo-Isomers 117b beträgt 8%. Das Signal des Methylsubstituenten(Dublett) erscheint bei δ (ppm)= 1.15. Je nach den Verhältnissen bei der Aufarbeitung variiert das endo/exo-Verhältnis.

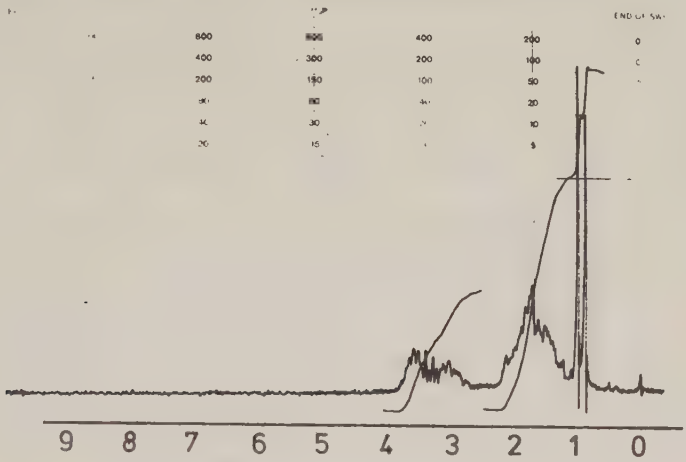
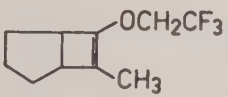


Abb.7: ^{1}H-NMR-Spektrum des endo-7-Methyl-bicyclo[3.2.0.]-heptan-6-on(117a)

Die hohen Ausbeuten an Umlagerungsprodukt 117 veranlassen ein zusätzliches Experiment. In der Annahme, daß das homogen in Trifluorethanol verteilte Pyridin die entstehende Säure sofort abpuffert, sollte es möglich sein, das Cyclobutenyl-kation als Vinylether 55a abzufangen.

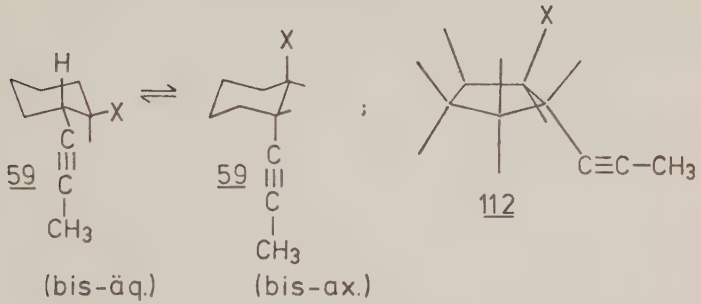


55a(n=1)

Trotz Einsatz des Pyridins in dreifacher molarer Menge bzgl. des eingesetzten Nonaflates 112d ist der Enolether 55a nicht nachzuweisen.
Das auf Florisil gereinigte Nonaflat 112d wird in eine Kieselgel/Petrolether-Mischung bei -60°C eingerührt. Die Aktivitätsstufe des Kieselgels beträgt II-III. Ein aktivierteres Kieselgel erhöht die Polymerisation erheblich. Trotz tiefer Temperatur ist die Polymerisation nicht vollständig zu vermeiden. Die Mischung wird mit Ether aufgearbeitet. Die organische Phase enthält 53% Umlagerungsprodukt und 24% Ausgangsalkohol 113.
Zum Studium der Beteiligung der Dreifachbindung unter solvolytischen Bedingungen in Schwefelsäure ist von Peterson und Vidrine[27] die p-Dimethylaminobenzolsulfonsäuregruppe eingeführt worden. Die hervorragenden Cyclisierungsraten veranlaßten uns,ebenfalls im System 112 die Damsylatgruppe (X=ODam) einzuführen. Die Solvolyse des Damsylates 112d(X=ODam) wird bei 0°C in 67%-iger Schwefelsäure gestartet. Langsam erhöht man die Temperatur auf +25°C. Nach insgesamt 1,75h Solvolysedauer wird die Schwefelsäure mit Wasser verdünnt und mit Chloroform extrahiert. Die organische Phase enthält zu 85% das Cyclobutanon 117 neben 5% Propionylcyclopenten(115) und 3% 116. Es ist nun schwer zu entscheiden, ob die Bevorzugung der Beteiligungsreaktion in erster Linie von der Abgangsgruppe oder vom Solvens oder von beidem abhängt. Das Damsylat besitzt präparatives Interesse, weil es gut darstellbar und stabil ist, und außerdem hohe Umlagerungsraten liefert.

Offen bleibt noch die Frage nach der hohen Umlagerungsrate im System 112 im Vergleich zum trans-2-Propinylcyclohexylsystem 59. Im Falle des trans-2-Propinylcyclopentyl-Systems 112 ist praktisch nur eine Konformation möglich. Die trans-Lage der Substituenten in 112 ist eindeutig festgelegt. Aus ihr heraus finden die k_s-, k_c- und k_Δ -Reaktion statt. Hingegen

können beim Cyclohexylsystem 59 die trans-ständigen Substituenten sowohl die bis-äquatoriale als auch die bis-axiale Konformation einnehmen. Zwischen beiden Konformeren liegt ein Gleichgewicht vor, dessen Lage nicht zu ermitteln ist. Allerdings kann eine Umlagerung nur aus der bis-axialen Konformation erfolgen, während die Konkurrenzreaktionen k_c und k_s bei beiden Konformeren in Betracht zu ziehen sind. Daher ist mit einem höheren Ausmaß der Konkurrenzreaktionen im System 59 zu rechnen. Dieser Effekt muß aber nicht allein für die höhere Umlagerungsrate des Cyclopentylsystems 112 verantwortlich sein.



Der Übergangszustand, der bei der Bildung des Cyclobutenylkations durchlaufen wird, kann beim System 112 niedriger liegen als beim Cyclohexylsystem 59. Man beachte den verdrillten Vierring im Cyclobutanon 62 gegenüber dem ebenen Vierring im Cyclobutanon 117. Dies würde im System 112 ebenfalls für eine höhere Umlagerungsrate plädieren.

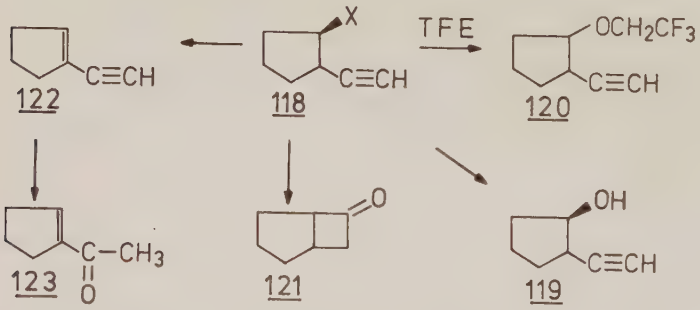
Schlußfolgerung

Die Bearbeitung des trans-2-Propinylcyclopentylsystems 112 demonstriert deutlich die Abhängigkeit der Umlagerungsrate von der Ringgröße des verwendeten Homopropargylderivates der Struktur 35. Das leicht darzustellende und zu handhabende Damsylat 112b eröffnet eine leichte präparative Zugänglichkeit zu kondensierten Cyclobutanonen.

5.9. Solvolyse des trans-2-Ethinylcyclopentylnonaflates(118d)

Um ganz sicher zu gehen, daß sekundäre Homopropargylderivate der Struktur 35 mit n=1 eine höhere Umlagerungsrate liefern als die entsprechenden Derivate 35 mit n=2, wird die Solvolyse des Nonaflates 118d in Trifluorethanol durchgeführt. Schema 13 zeigt die zu erwartenden Solvolyseprodukte des Systems 118 in Trifluorethanol.

Schema 13 : Solvolyseprodukte des trans-2-Ethinylcyclopentylsystems 118 in 97% Trifluorethanol



Neben 26%(22% + 4%; zwei verschiedene) Trifluorethylether 120, 12% Acetylcyclopenten(123) und 19% trans-2-Ethinylcyclopentanol(119) tritt zu 37% das Bicyclo[3.2.0.]heptan-7-on(121) auf. Damit erhärtet sich das Ergebnis des trans-2-Propinylcyclopentylsystems 112. In diesem Zusammenhang sei nochmals auf die kaum merkliche Umlagerungsrate des trans-2-Ethinylcyclohexylsystems 57(2%) verwiesen.

Schlußfolgerung

Sekundäre Homopropargylderivate der Struktur 35 mit n=1 führen zu höheren Cyclisierungsraten gegenüber solchen mit n=2.

6. Zusammenfassung

Zur Untersuchung des Umlagerungsverhaltens sekundärer Homopropargylverbindungen der Struktur 35 in Abhängigkeit von der Abgangsgruppe X, dem Substituenten R und der Ringgröße n bei Solvolysereaktionen wurden die entsprechenden Sulfonate(X=OTs, ODam, OTf, ONf) dargestellt.
Die benötigten trans-2-Alkinylcycloalkanole(42) und das 3-Methyl-hexin-4-ol(2) (44) waren durch Ringöffnung der entsprechenden Epoxide mit Lithiumacetyleniden 40(M=Li; R=CH_3, H, Phenyl) zugänglich. Das cis-2-Propinylcyclohexanol(47) ließ sich durch stereoselektive Reduktion aus 2-Propinylcyclohexanon(46) erhalten.

Abhängigkeit der Umlagerungsrate von der Abgangsgruppe X:

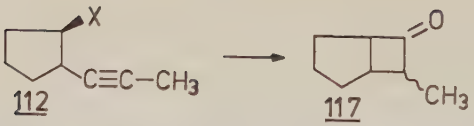
Die Cyclisierungsraten der Homopropargylverbindungen 35 bzgl. der Abgangsgruppen X lassen sich durch folgenden Zusammenhang wiedergeben:

Tosylat < Triflat < Nonaflat

d.h., Tosylate der Struktur 35 zeigen eine geringere Cyclisierungstendenz als die entsprechenden Triflate und Nonaflate. Tab.9 zeigt dies noch einmal am Beispiel des trans-2-Propinylcyclopentylsystems 112.

Tab.9: Cyclisierungsrate des trans-2-Propinylcyclopentylsystems 112 in Abhängigkeit von der Abgangsgruppe X

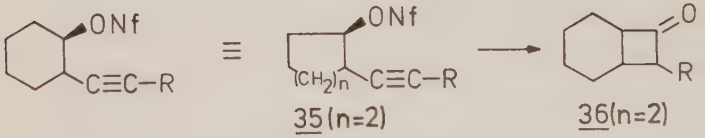
Abgangsgruppe	Keton 117 in %
X=OTs	5
X=OTf	38
X=ONf	88
X=ODam	85 (in 67%-iger H_2SO_4)



112 117

Je stärker die Abgangsgruppe die C-X-Bindung polarisiert, um so höher ist die Cyclisierungsrate. Bei Nonaflaten ist dieser Effekt besonders ausgeprägt. Die damit einhergehende Vergrößerung der positiven Partialladung am α-C-Atom ist die Ursache für ein Dominieren der k_{Δ}-Reaktion.
Die Damsylate der Struktur 35(X=ODam) zeigen eine ähnlich hohe Cyclisierungsbereitschaft wie die entsprechenden Nonaflate. Ein direkter Vergleich ist jedoch durch die Verwendung unterschiedlicher Solventien nicht möglich.

Abhängigkeit der Cyclisierungsrate vom Substituenten R in 35:



35(n=2) 36(n=2)

Je nucleophiler die Dreifachbindung in 35 ist, um so eher kann eine Beteiligung stattfinden. Die Nucleophilie der Dreifachbindung hängt vom Substituenten R ab, der eine Polarisierung der Dreifachbindung hervorruft. Ein +I-Substituent wie die Methylgruppe bewirkt eine Polarisierung des überlappenden π-MO's in der Weise, daß die Nucleophilie der Dreifachbindung gegenüber R=H ansteigt. Die Abhängigkeit der Umlagerungsrate vom Substituenten R zeigt Tab.10.
Ist R=Phenyl, so ist keine Cyclisierung mehr zu erhalten. Entgegen unseren Erwartungen erhöht sich die Umlagerungsrate bei Einführung der Trimethylsilylgruppe in 35(n=2, X=OTf, R=$Si(CH_3)_3$) nicht, obwohl der größere +I-Effekt der Trimethylsilylgruppe gegenüber der Methylgruppe(R=CH_3) dies nahelegt(Umlagerungsrate 0%).

Tab.10: Cyclisierungsrate der Systeme 35 mit n=2 in Abhängigkeit vom Substituenten R in 97% Trifluorethanol

Substituent	Cyclisierungsrate
R=CH_3	45%
R=H	2%
R=Phenyl	0%

Das Dreiring/Vierring-Verhältnis:
Als Cyclisierungsprodukte bei der Nachbargruppenbeteiligung sekundärer Homopropargylderivate der Struktur 35 sind nur Cyclobutanone der Struktur 36 nachzuweisen. Dies bedeutet, daß das Cyclobutenylkation stabiler ist als das isomere Cyclopropylidenmethylkation.

Abhängigkeit der Umlagerungsrate von Struktur und Ringgröße:
Sekundäre, cyclische Homopropargylderivate der Struktur 35 können ähnlich hohe Cyclisierungsraten erreichen wie das acyclische 3-Methyl-hexin-4-yl-2-System 38. Tab.11 verdeutlicht diesen Sachverhalt.

Tab.11: Cyclisierungsrate verschiedener sekundärer Homopropargylderivate in Abhängigkeit von Struktur und Ringgröße

System	Cyclisierungsrate
38(X=OTf)	36%
35(X=OTf, n=1, R=CH_3)	38%
35(X=OTf, n=2, R=CH_3)	6%

Vielmehr scheint die Umlagerungsrate sekundärer Homopropargylderivate von der Realisierbarkeit eines linearen S_N2-ähnlichen Übergangszustandes abzuhängen. Einem acyclischen

System ist dies eher durch seine größere Flexibilität möglich.
Zwingend für das Auftreten einer Umlagerungsreaktion bei sekundären Homopropargylderivaten der Struktur 35 ist die trans-Konfiguration der Substituenten in 35. Im cis-2-Propinylcyclohexylsystem 37 ist keine Umlagerung mehr zu beobachten.

7. Experimenteller Teil

7.1. Vorbemerkungen

Zur Strukturaufklärung der dargestellten Ausgangsverbindungen und Vergleichssubstanzen sowie der isolierten Solvolyseprodukte wurden folgende Geräte verwendet:

NMR-Spektrometrie:
^{1}H-NMR: VARIAN EM 360; BRUCKER WP-60, HX-90, HFX-90
^{13}C-NMR: BRUCKER WP-60, HX-90, HFX-90
Innerer Standard: TMS
Lösungsmittel: CCl_4, $CDCl_3$, DMSO-d^6

IR-Spektrometrie: PHILIPS PYE-UNICAM SP 1000

Massenspektrometrie:
VARIAN MAT 311, MAT 711 mit und ohne GC/MS-Kopplung;
GC/MS-LKB und MS 9 von AEI Manchester

Gaschromatographische Untersuchungen wurden an folgenden Geräten durchgeführt:
HEWLETT-PACKARD 5750(FID und WLD), 5721(FID), 5722(WLD)
CARLO ERBA FTV 2150 mit FID
verwendete Säulen:

a.) analytische Arbeiten mit
Glaskapillarsäulen(20-30m Länge; 0,3mm Innendurchmesser)
belegt mit Carbowax 20M, FFAP und SE 52
Die Auswertung erfolgte mit Hilfe eines HEWLETT-PACKARD Integrators 3385A.
Trägergas: Stickstoff

b.) präparative Arbeiten mit
gepackten Stahlsäulen(Länge: 3m; Innendurchmesser 4mm)
Säule A: 20% EGS auf Chromosorb P-NAW 60/80
Säule B: 10% Carbowax 20M auf Chromosorb PAW 80/100
Trägergas: Helium

7.2. Synthese der trans-2-Alkinylcycloalkanole(42) mit R=H, CH_3, Phenyl und des 3-Methyl-hexin-4-ol(2) (44)

Allgemeine Arbeitsvorschrift:
In einem 2l-Dreihalskolben mit Innenthermometer, Magnetrührer, Ventil und Gaseinleitungsrohr wird unter starker Kühlung Ammoniak(1l) kondensiert. Nach dem Auflösen von Lithium(0,5g) wird eine Spatelspitze Eisen(III)-Nitrat zugesetzt und portionsweise der Rest Lithium(insgesamt 0,3 mol) so schnell zugefügt, daß die Temperatur nicht über -45°C ansteigt. Nach etwa 30 Minuten ist die blaue Farbe verschwunden und es hat sich das weiße Lithiumamid gebildet. Triphenylmethan(0,5g) färbt das Reaktionsgemisch nach etwa 5 Minuten deutlich rosa. Bei -40°C bis -50°C wird das Alkin(0,3 mol) eingeleitet (Acetylen, Propin) bzw. zugetropft(Phenylacetylen), wobei sich zunächst der rosa Farbton vertieft. Wenn das Gemisch eine schwarze Farbe angenommen hat, wird die Alkinzufuhr gestoppt und vorsichtig HMPT(280ml; getrocknet über Molekularsieb 3Å) zugetropft. Unter gelindem Erwärmen wird das Ammoniak verdampft und bei +15°C das Epoxid(0,3 mol) eingetropft und unter den in der Tabelle 12 angegebenen Bedingungen gerührt.

Zur Aufarbeitung wird zunächst mit Eis(100 g) und dann mit Wasser(500 ml) hydrolisiert und nach Zusatz von Ammoniumchlorid (25 g) 10 Minuten gerührt. Mit kleinen Portionen Ether wird mehrmals extrahiert, die vereinigten Etherauszüge mit wenig Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Ethers wird mit einer 10cm-Vigreux-Kolonne destilliert.

Tab.12: Ausbeuten, physik. Daten und Reaktionsbedingungen der trans-2-Alkinylcycloalkanole(42) und des 3-Methyl-hexin-4-ol(2) (44)

Verbdg.	Ausbeute	phys. Daten	Reakt.bed.	Bemerkungen
42(n=1; R=H)	64%	41°C/3,2T	23h/25°C	in DMSO, pro O,1mol Epoxid 1mol Acetylen,(X)
42(n=1; R=CH_3)	72%	61°C/2,5T	18h/25°C	in HMPT,äquimolar
42(n=2; R=H)	92%	55°C/3,5T	24h/25°C	in DMSO, pro O,1mol Epoxid 1mol Acetylen
42(n=2; R=CH_3)	59%	71°C/3,4T	16h/25°C	in HMPT,äquimolar
42(n=2; R=Phenyl)[48]	78%	114°C/0,005T Smp. 64°C	19h/25°C	in HMPT,äquimolar
44	17%	60°C/8,0T	19h/25°C	in DMSO,äquimolar, (X)

(X)... bessere Ausbeuten sind mit HMPT zu erwarten

Tab.13: ^{1}H-NMR-Spektren der trans-2-Alkinylcycloalkanole(42) und des 3-Methyl-hexin-4-ol(2) (44)

Verbdg.	^{1}H-NMR(CCl_4), δ(ppm)=
42(n=1; R=H)	4.1(m,2H,Methin-H,OH); 2.5(m,1H,Methin-H); 2.1(d, Acetylen-H,J=2,5Hz); 2.0-1.4(m,6H,-$(CH_2)_3$-)
42(n=1; R=CH_3)	4.1(m,1H,Methin-H); 3.8(s,1H,OH); 1.8(d,CH_3,J=2Hz); 2.7-1.2(m,7H, -$(CH_2)_3$- + 1Methin-H)
42(n=2; R=H)	3.5(m,1H,Methin-H); 3.1(s,1H,OH); 2.1(d,Acetylen-H, J=2Hz); 2.2-1.0(m,9H,-$(CH_2)_4$- + 1Methin-H)
42(n=2; R=CH_3)	3.4(m,1H,Methin-H); 3.1(s,1H,OH); 1.8(d,CH_3,J=2Hz); 2.5-1.0(m,9H,-$(CH_2)_4$- + 1Methin-H)

Verbdg. ^{1}H-NMR(CCl_4), δ (ppm) =

42 (n=2; R=Phenyl) 7.3(m,5H,Aromat); 3.5(m,1H,Methin-H); 3.3(s,1H,OH); 2.6-1.0(m,9H,-$(CH_2)_4$- + 1Methin-H)

44 3.5(m,1H,Methin-H); 3.2(s,1H,OH); 2.4(m,1H,Methin-H); 1.8(d,CH_3,J=2Hz); 1.2(m,6H,Methyl-H)

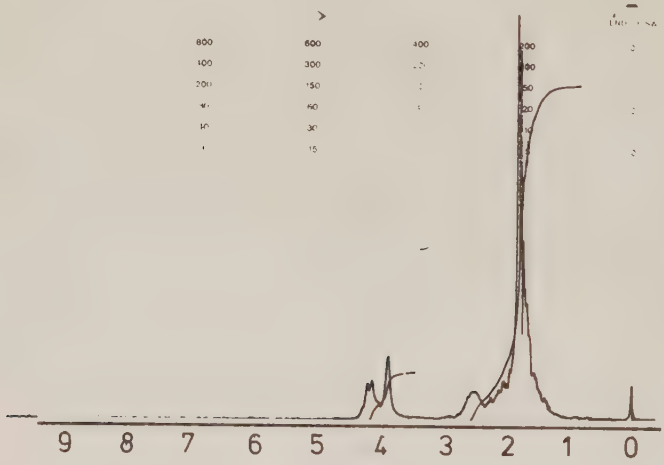


Abb.8: ^{1}H-NMR-Spektrum des trans-2-Propinylcyclopentanols(113) bzw. des trans-2-Alkinylcycloalkanols(42) mit n=1 und R=CH_3

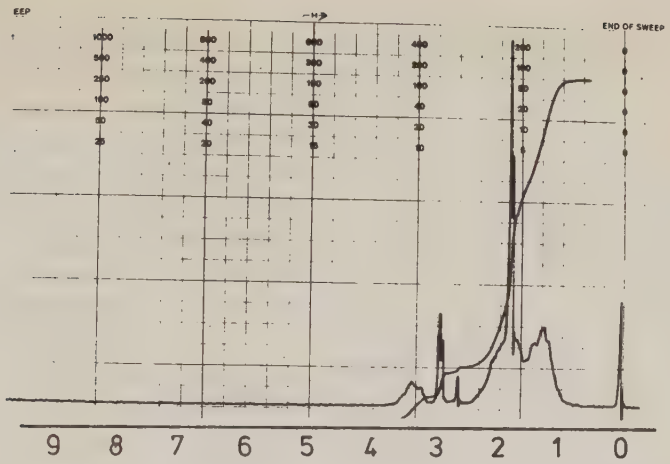
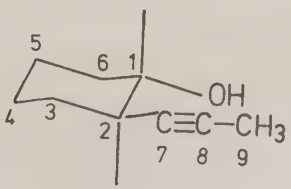


Abb.9: ^{1}H-NMR-Spektrum des trans-2-Propinylcyclohexanols(45) bzw. des trans-2-Alkinylcycloalkanols(42) mit n=2 und R=CH_3

Tab.14: ^{13}C-NMR-Spektrum des trans-2-Propinylcyclohexanols(45)

^{13}C-NMR($CDCl_3$); δ (ppm)=

80.2(C7); 76.8(C8); 72.8(C1,J=94Hz,OH-eq.); 38.0; 32.6; 30.6; 24.2; 23.5; 2.8(C9)



Tab.15: IR-Spektren der trans-2-Alkinylcycloalkanole(42) und des 3-Methyl-hexin-4-ol(2) (44)

Verbdg.	IR(Film); $\nu_{max}(cm^{-1})$
42(n=1; R=H)	3420(O-H); 3340(≡C-H); 3000; 2900; 2120(C≡C); 1460; 1090; 1010
42(n=1; $R=CH_3$	3360(O-H); 2960; 2920; 2880; 1450; 1080
42(n=2; R=H)	3440(O-H); 3340(≡C-H); 2960; 2890; 2120(C≡C); 1460; 1080; 1020
42(n=2; $R=CH_3$)	3460(O-H); 2960; 2890; 1460; 1080
42(n=2; R=Phenyl)	3410(O-H); 2920; 2850; 2200(C C); 1590(Aromat); 1490(Aromat); 1440; 1070; 750; 690
44	3420(O-H); 2980; 2940; 2890; 1460; 1380;1110; 920

Tab.16: MS-Spektren der trans-2-Alkinylcycloalkanole(42) und des 3-Methyl-hexin-4-ol(2) (44)

Verbdg.	MS: m/e=
42(n=1; R=H)	110(M^+,2%); 109(M-1); 91(M-1-H_2O); 66(M-1-C_3H_7,100%)
42(n=1; $R=CH_3$)	124(M^+,14%); 109(M-CH_3); 95(-C_2H_5); 91(-CH_3-H_2O); 79(-C_2H_5O,100%); 57
42(n=2; R=H)	124(M^+,fehlt); 109(-CH_3); 95(-C_2H_5); 80(-C_2H_4O); 67; 57; 54
42(n=2; $R=CH_3$)	138(M^+,35%); 123(-CH_3); 109(-C_2H_5); 94(-C_2H_4O); 91; 79(-C_3H_7O,100%); 68; 67; 57; 54
42(n=2; R=Phenyl)	200(M^+,50%); 179; 135; 129; 115($C_9H_7^+$); 44($C_2H_4O^+$,100%)
44	112(M^+,fehlt); 97(-CH_3); 83(-C_2H_5); 68(-C_2H_4O,100%); 67(-C_2H_5O); 53; 45($C_2H_5O^+$)

7.3. Synthese des cis-2-Propinylcyclohexanols(47)

a.) 2-Propinylcyclohexanon(46)

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Innenthermometer und Tropftrichter werden zu 13,8 g(0,1 mol) trans-2-Propinylcyclohexanol(45) in 200 ml Ether 110 ml(2,2Äquivalente) einer Lösung* aus 24g Natriumbichromat in Schwefelsäure bei $-10^{o}C$ zugetropft. Die zweiphasige Oxydation erfolgt bei $-5^{o}C$ bis $-10^{o}C$ innerhalb von 2,5 Stunden.

Anschließend wird die Etherphase im Scheidetrichter abgetrennt und die Chromsäurephase 3 mal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert und 3 mal mit Natriumchloridlösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wird der Ether am Rotationsverdampfer abgezogen. Die Reinigung des instabilen Ketons erfolgt durch Umkondensation bei 0,1 T und max. $45^{o}C$.

Ausbeute: 10,6 g(78%)

*... 24 g $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ in 72 ml Wasser lösen, dann mit 32,64 g konz. Schwefelsäure versetzen, abkühlen lassen und mit Wasser auf 120 ml verdünnen.

^{1}H-NMR(CCl_4): δ (ppm)= 3.2(m,1H,Methin-H); 1.8(d,CH_3,J=2Hz); 3.0-1.4(m,8H,-$(CH_2)_4$-)

IR(Film): $\tilde{\nu}_{max}$(cm^{-1}) 2920; 2850; 1720(C=O); 1440; 1120

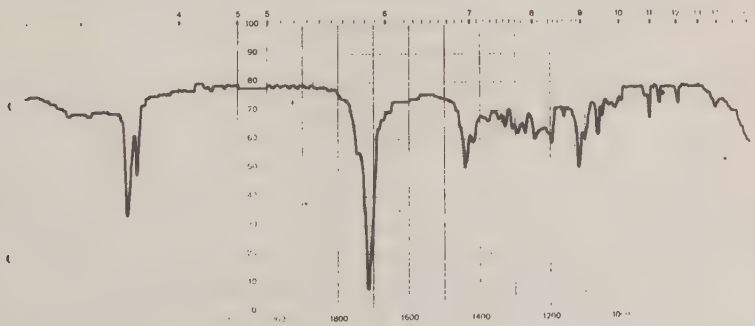


Abb.10: IR-Spektrum des 2-Propinylcyclohexanons(46)

b.) cis-2-Propinylcyclohexanol(47)

In einem 250 ml Dreihalskolben werden unter Stickstoff 95 ml L-Selectride*(2,5 molarer Überschuß, 0,195 mol) bei -73°C vorgelegt. Das in THF gelöste Keton 46(10,6 g; 0,077 mol) wird bei dieser Temperatur zugetropft und noch weitere 4 Stunden gerührt.Zur Vollständigkeit der Reaktion wird die Temperatur noch eine Stunde bei 0°C gehalten. Zur Spaltung der Sauerstoff-Bor-Bindung wird das Reaktionsgemisch unter Eiskühlung mit 40 ml 10%-iger NaOH-Lösung versetzt und dann vorsichtig so lange 30%-iges Wasserstoffperoxid zugegeben bis ein Farbumschlag von orange nach gelb stattfindet(etwa 35 ml). Die organische Phase wird abgetrennt,und die wäßrige Phase 3 mal mit n-Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen müssen zuerst mit 10%-iger $NaHSO_3$-Lösung vom Wasserstoffperoxid befreit werden, dann mit NaCl-Lösung neutral gewaschen werden. Unter Wasserstrahlvakuum wird das Lösungsmittel entfernt, nachdem über Magnesiumsulfat getrocknet wurde. Das Rohprodukt wird durch Destillation mit einer 10 cm-Vigreux-Kolonne gereinigt(62°C/2,3T).

Ausbeute: 7,8 g(56% bzgl. des trans-2-Propinylcyclohexanols(45)

GC-Analyse: cis/trans-Verhältnis= 93:7

*... einmolare Lösung in THF; 0,01 mol L-Selectride in 5 ml Lösung; Hersteller: Aldrich

^{1}H-NMR(CCl_4): δ(ppm)= 3.6(m,1H,Methin-H); 2.7(m,1H,Methin-H); 2.3(s,1H,OH); 1.8(d,CH_3,J=2Hz); 2.1-1.0(m,8H,-$(CH_2)_4$-)

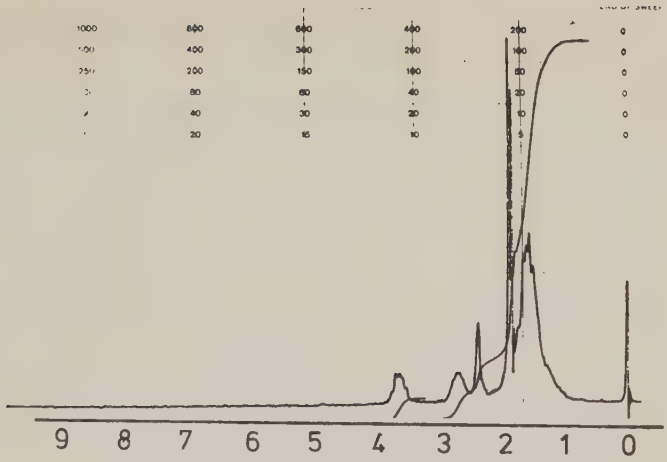
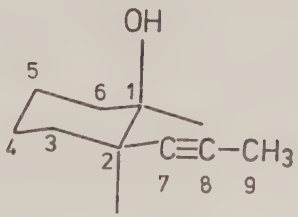


Abb.11: ^{1}H-NMR-Spektrum des cis-2-Propinylcyclohexanols(47)

Tab.17: ^{13}C-NMR-Spektrum des cis-2-Propinylcyclohexanols(47)

^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ (ppm)= 78.6(C7,C8); 69.4(C1,J=96Hz,OH-ax.); 35.4; 30.8; 28.6; 22.3; 21,9; 2.9(C9)



IR(Film): $\tilde{\nu}_{max}$(cm^{-1}) 3420(O-H); 2920; 2850; 1450; 1200; 1070; 960

MS-Spektrum: m/e= 138(M^+,56%); 123; 109; 94; 91; 79(100%); 68; 67; 57; 54

das MS-Spektrum ist identisch mit dem des trans-2-Propinylcyclohexanols(45)

7.4. Synthese des trans-2-Trimethylsilylethinyl-cyclohexanols(53)

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Rührer, Stickstoffeinlaß und Tropftrichter werden 6,2 g(0,05 mol) trans-2-Ethinylcyclohexanol 42(n=2, R=H) in 30 ml abs. THF vorgelegt. Innerhalb von einer Stunde werden 62,5 ml n-Butyl-Lithium (1,6- molare Lösung in Hexan) bei -78°C zugetropft. Nachdem das Kältebad entfernt wird, bildet sich ein Niederschlag. Hat die Dilitiumverbindung 51 in THF 25°C erreicht, wird unter Eiskühlung 10,85 g Trimethylsilylchlorid zugetropft. Das Gemisch wird anschließend eine Stunde bei 50°C und 16 Stunden bei 20°C gehalten, mit 160 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung versetzt und mit Ether 3 mal ausgeschüttelt. Der Extrakt wird mit Na_2CO_3-Lösung gewaschen, eingeengt und der Rückstand mit 6 g Eis, 20 ml Ethanol und 3Tropfen Salzsäure(konz.) eine Stunde gerührt. Wieder wird mit Ether extrahiert. Die organische Phase ist mit NaCl-Lösung zu waschen, bevor sie über Magnesiumsulfat getrocknet wird. Die Fraktionierung mit einer 10 cm Vigreux-Kolonne erfolgt nach dem Entfernen des Lösungsmittels.
Ausbeute: 8,0 g(81%); Sdp. 48°C/0,2T

^{1}H-NMR(CCl_4): δ (ppm)= 3.4(m,1H,Methin-H); 2.6-1.0(m,10H, $-(CH_2)_4-$ + OH + Methin-H); 0,1(s, 9H,$3CH_3$)

IR(Film): $\tilde{\nu}_{max}$(cm^{-1}) 3420(O-H); 2930; 2850; 2160(C≡C); 1450; 1250(Si-CH_3); 860; 840(Si$(CH_3)_3$); 760

MS-Spektrum: m/e= 196(M^+,22%); 181($-CH_3$); 163($-CH_3-H_2O$); 153($-C_3H_7$); 75; 73(C_4H_9Si,100%)

7.5. Synthese der Tosylate 35a und 38a

Allgemeine Arbeitsvorschrift:
Zu 0,01 mol Alkohol in 0,025 mol Pyridin werden 0,01 mol Tosylchlorid bei 25°C in einem Schwung zugegeben. Dabei kann eine leichte Erwärmung auftreten. Nach 45 Minuten bildet sich ein Niederschlag aus Pyridinhydrochlorid und insgesamt nach 16 Stunden wird aufgearbeitet. Die feste, leicht rötliche Masse wird auf Eis gegossen. Das sich ölig oder fest abscheidende Produkt wird mit Ether aufgenommen. Die wäßrige Phase ist auszuethern. Die vereinigten organischen Phasen werden mehrfach mit verdünnter Salzsäure, dann mit $NaHCO_3$-Lösung und zuletzt mit Wasser gewaschen. Über Magnesiumsulfat wird die Etherphase getrocknet, filtriert und zuletzt das Lösungsmittel entfernt. Das Tosylat wird mit Petrolether 30/50 versetzt und bei der Siedetemperatur des Petrolethers gerührt. Anschließendes Abkühlen des Kölbchens auf 0°C läßt das Tosylat als Öl oder kristallin anfallen. Die überstehende Petrolether-lösung wird abpipettiert. Dieser Vorgang wird noch 2 mal wiederholt. Diese modifizierte Methode des Umkristallisierens ist wegen des relativ niedrigen Schmelzpunkts notwendig. Zuletzt wird der Petrolether am Rotationsverdampfer ohne Heizung abgezogen. Ein kurzes Anlegen des Kölbchens an das Hochvakuum entfernt die letzten Lösungsmittelspuren.

Tab.18: Ausbeute, physik. Daten und Reaktionsbedingungen der Tosylate 35a

Verbdg.	phys. Daten	Reakt.bedgen	Ausbeute	Alkohol
35a(n=1; R=CH_3)	Öl	17h/25°C	68%	42(n=1;R=CH_3)
35a(n=2; R=CH_3)	Smp. 69°C	22,5h/25°C	76%	42(n=2;R=CH_3)

Tab.18: Fortsetzung

Verbdg.	phys. Daten	Reakt.bedgen	Ausbeute	Alkohol
35a(n=2; R=$Si(CH_3)_3$)	Smp. 78°C	18,5h/25°C*	80%	53
38a	öl	16h/25°C	74%	44

*... zur Aufarbeitung: die Etherphase darf nicht mit verdünnter Salzsäure gewaschen werden; Pyridin im Hochvakuum entfernen.

Tab.19: ^{1}H-NMR-Spektren der Tosylate 35a und 38a

Verbdg.	^{1}H-NMR(CCl_4); δ(ppm)=
35a(n=1; R=CH_3)	7.9-7.3(q,4H,Aromat); 4.7(m,1H,Methin-H); 2.8(m,1H,Methin-H); 2.5(s,3H,CH_3); 1.7(d,CH_3,J=2Hz); 2.3-1.0(m,6H,-$(CH_2)_3$-)
35a(n=2; R=CH_3)	7.9-7.2(q,4H,Aromat); 4.4(m,1H,Methin-H); 2.5(s,3H,CH_3); 2.8-0.9(m,9H,-$(CH_2)_4$- + Methin-H); 1.7(d,CH_3, J=2Hz)
35a(n=2; R=$Si(CH_3)_3$)	7.8-7.2(q,4H,Aromat); 4.5(m,1H,Methin-H); 2.6(m,1H, Methin-H); 2.4(s,3H,CH_3); 2.3-1.0(m,8H,-$(CH_2)_4$-); 0,1(s,9H,$3CH_3$)
38a	7.9-7.2(q,4H,Aromat); 4.4(m,1H,Methin-H); 2.6(m,1H, Methin-H); 2.4(s,3H,CH_3); 1.7(d,CH_3,J=2Hz); 1.3(d, CH_3,J=6Hz); 1.1(d,CH_3,J=8Hz)

Tab.20: IR-Spektren der Tosylate 35a und 38a

Verbdg.	IR(Film); $\tilde{\nu}_{max}(cm^{-1})$
35a(n=1; R=CH_3)	2980; 2920; 2880; 1600(Aromat); 1450; 1370(-SO_2); 1190; 1180(-O-SO_2); 930(C-OSO_2)
35a(n=2; R=CH_3)	2980; 2900; 1610(Aromat); 1460; 1380(-SO_2); 1200; 1190(-O-SO_2); 940(C-OSO_2)
35a(n=2; R=$Si(CH_3)_3$)	IR(CCl_4): 2940; 2850; 2160(C≡C); 1590(Aromat); 1440; 1370(-SO_2); 1250(Si-CH_3); 1190; 1180(-O-SO_2); 930(C-OSO_2); 840($Si(CH_3)_3$)
38a	3000; 2940; 2880; 1600(Aromat); 1450; 1370(-SO_2); 1190; 1180(-O-SO_2); 920(C-OSO_2)

Tab.21: MS-Spektren der Tosylate 35a

Verbdg.	MS: m/e=
35a(n=1; R=CH_3)	278(M^+,fehlt); 263(-CH_3); 172(-CH_3 -C_6H_4-SO_3H); 155(CH_3-C_6H_4-SO_2^+); 107; 91(CH_3-$C_6H_5^+$,100%); 65
35a(n=2; R=CH_3)	292(M^+,fehlt); 190; 155(CH_3-C_6H_4-SO_2^+); 138; 120; 109; 91($C_7H_7^+$,100%); 79
35a(n=2; R=$Si(CH_3)_3$)	278(M^+,fehlt); 263(-CH_3); 172(-CH_3-C_6H_4-SO_3H); 155(CH_3-C_6H_4-SO_2^+); 107; 91(CH_3-$C_6H_5^+$,100%); 65

7.6. Synthese der Triflate 35c und 38c

Allgemeine Arbeitsvorschrift:
In einem 100 ml Zweihalskolben werden unter Stickstoff bei -78°C 0,01 mol Alkohol in 10 ml Methylenchlorid zu 2,82 g (0,01 mol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid und 1,3 g (0,012 mol) Na_2CO_3 in 10 ml Methylenchlorid zugetropft. Die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 22 angegeben. Die Reaktions-

mischung wird - ohne vorher Na_2CO_3 abzufiltrieren - auf eine Kieselgelsäule(10 g Kieselgel) aufgetragen.Nun wird mit mindestens 0,5 l Petrolether 30/50 eluiert. Das Eluat wird am Rotationsverdampfer unter Stickstoff eingeengt. Das Lösungsmittel darf, da die Triflate flüchtig sind, keinesfalls vollständig entfernt werden. Die instabilen Triflate sind in Lösung haltbarer.

Tab.22: Reaktionsbedingungen zur Synthese der Triflate 35c, 37c und 38c

Verbdg.	Alkohol	Ausbeute	Reakt.bedgen	Bemerkungen
35c(n=1; R=CH_3)	42(n=1; R=CH_3)	-	$-60^{o} \xrightarrow{2h} -15^{o}$	instabil; über Florisil reinigen
35c(n=2; R=CH_3)	42(n=2; R=CH_3)	43%	$-78^{o} \xrightarrow{5h} +25^{o}$	instabil
37c	47	-	$-78^{o} \xrightarrow{5h} -10^{o}$	instabil
35c(n=2; R=$Si(CH_3)_3$)	53	61%	$-78^{o} \xrightarrow{5h} +25^{o}$	Puffer:Pyridin; Florisil statt Kieselgel, stabil
35c(n=2; R=Phenyl)	42(n=2; R=Phenyl)	-	$-78^{o} \xrightarrow{3h} -5^{o}$	instabil
38c	44	71%	$-73^{o} \xrightarrow{2h} -15^{o}$	instabil; über Florisil reinigen

Tab.23: IR-Spektren der Triflate 35c, 37c und 38c

Verbdg.	IR(Film); $\tilde{\nu}_{max}(cm^{-1})$
35c(n=1; R=CH_3)	2980; 2880; 1785(C=O,z.T. Umlagerung); 1450; 1430(asym. S=O); 1260(asym. C-OSO_2); 1220; 1150; 1060(S-O); 870(sym. C-OSO_2)
35c(n=2; R=CH_3)	2960; 2880; 2260(C≡C); 1460; 1420(asym.S=O); 1250(asym. C-OSO_2); 1220(C-F); 1150(sym. S=O); 930(sym. C-OSO_2)

Tab.23: Fortsetzung

Verbdg.	IR(Film); $\tilde{\nu}_{max}(cm^{-1})$
35c(n=2; R=$Si(CH_3)_3$)	2960; 2860; 2170(C≡C); 1450; 1410; 1250; 1210; 1150; 960; 840($Si(CH_3)_3$); 760; 695
35c(n=2; R=Phenyl)	2950; 2860; 1600(Aromat); 1490(Aromat); 1445; 1410(asym.S=O); 1250; 1210(C-F); 1150; 925(sym. C-OSO_2); 760; 690
37c	2960; 2880; 1460; 1420; 1250; 1220; 1150; 925
38c	2970; 2940; 2860; 1460; 1430; 1245(asym. C-OSO_2); 1220; 1150; 920

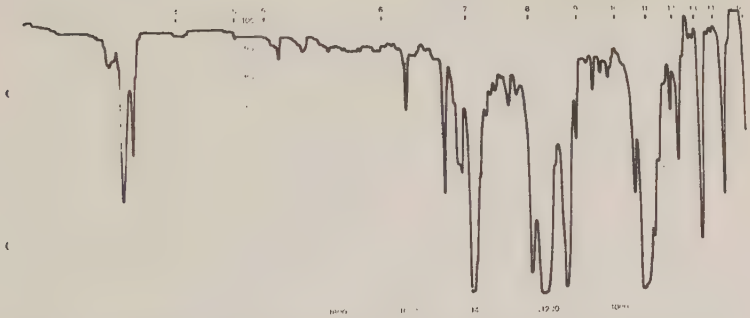


Abb.12: IR-Spektrum des trans-2-Phenylethinylcyclohexyl-triflates (97c) bzw. 35c mit n=2, R=Phenyl

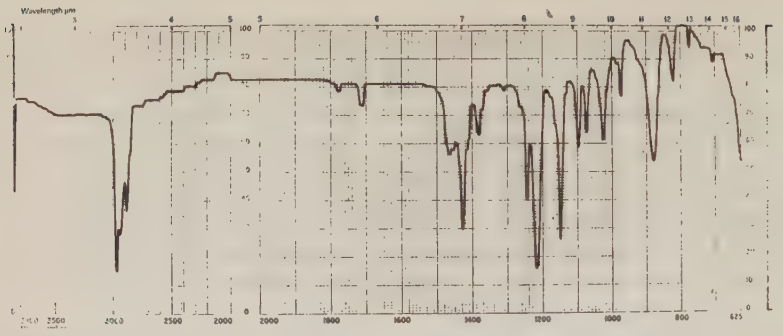


Abb.13: IR-Spektrum des 3-Methyl-hexin-4-yl-2-triflates 38c

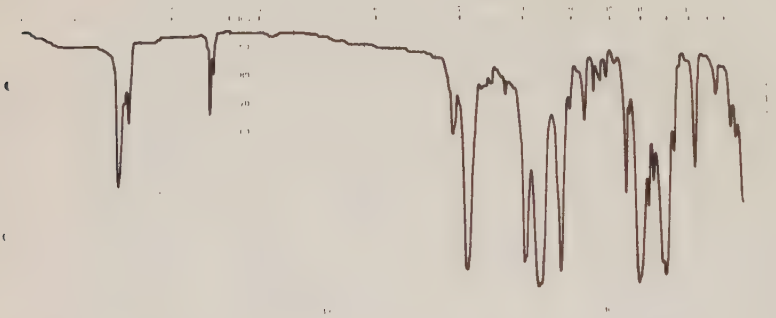


Abb.14: IR-Spektrum des trans-2-Trimethylsilylethinylcyclohexyltriflates(92c) bzw. 35c mit n=2, R=$Si(CH_3)_3$

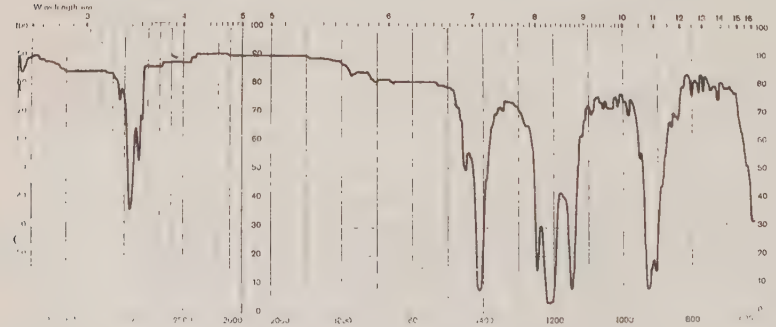


Abb.15: IR-Spektrum des trans-2-Propinylcyclohexyltriflates (59c) bzw. 35c mit n=2, R=CH_3

Tab.24: ^{1}H-NMR-Spektren der Triflate 35c, 37c und 38c

Verbdg.	^{1}H-NMR(CCl_4): δ(ppm)=
35c(n=2; R=CH_3)	4.7(m,1H,Methin-H); 2.7-0.9(m,9H,-$(CH_2)_4$- + Methin-H); 1.8(d,3H,CH_3)
35c(n=2; R=Phenyl)	7.3(s,5H,Aromat); 4.9(m,1H,Methin-H); 2.9(m,1H, Methin-H); 2.5-1.0(m,8H,-$(CH_2)_4$-)
35c(n=2; R=Si$(CH_3)_3$)	4.8(m,1H,Methin-H); 2.7(m,1H,Methin-H); 2.5-1.0(m, 8H,-$(CH_2)_4$-); 0,1(s,9H,3CH_3)
37c	4.8(m,1H,Methin-H); 2.8(m,1H,Methin-H); 1.8(d,3H,CH_3); 2.5-1.0(m,8H,-$(CH_2)_4$-)
38c	4.8(m,1H,Methin-H); 2.7(m,1H,Methin-H); 1.8(d,CH_3,J=2Hz); 1.2(m,6H,2CH_3)

7.7. Synthese der Nonaflate 35d, 37d

Allgemeine Arbeitsvorschrift:
3,2 ml(5,82 g; 0,01 mol) Nonafluor-n-butansulfonsäureanhydrid in 10 ml Petrolether 30/50 werden mit 1,3 g(0,012 mol) Na_2CO_3 in einem 100 ml Zweihalskolben mit Tropftrichter und Stickstoffeinlaß vorgelegt. Bei max. -30°C werden 0,01 mol Alkohol in 10 ml Petrolether 30/50 mit 3 ml Frigen 11(Lösungsvermittler) zugetropft. Die jeweiligen Reaktionsbedingungen zeigt Tab.25. Nach erfolgter Reaktion wird das Gemisch mittels Säulenchromatographie(10 g Florisil) gereinigt. Das Petrolethereluat(0,5 l) wird unter Stickstoff am Rotationsverdampfer eingeengt. Beachte: Nonaflate sind nur in Petrolether-Lösung einigermaßen haltbar und müssen deshalb sofort verarbeitet werden.

Tab.25: Reaktionsbedingungen zur Darstellung der Nonaflate 35d, 37d

Verbdg.	Alkohol	Ausbeute	Reakt.bedgen	Bemerkungen
35d(n=1; R=H)	42(n=1; R=H)	-	$-20^{\circ} \xrightarrow{3h} +14^{\circ}$	instabil
35d(n=1; R=CH_3)	42(n=1; R=CH_3)	-	$-30^{\circ} \xrightarrow{2h} +3^{\circ}$	instabil
35d(n=2; R=CH_3)	42(n=2; R=CH_3)	50%	$-18^{\circ} \xrightarrow{6h} +25^{\circ}$	instabil
35d(n=2; R=H)	42(n=2; R=H)	-	$-27^{\circ} \xrightarrow{4h} +4^{\circ}$	instabil
35d(n=2; R=Phenyl)	42(n=2; R=Phenyl)	-	$-30^{\circ} \xrightarrow{16h} -10^{\circ}$	instabil
37d	47	-	$-25^{\circ} \xrightarrow{3h} 0^{\circ}$	instabil

Tab.26: IR-Spektren der Nonaflate 35d, 37d

Verbdg.	IR(Film); ν_{max}(cm^{-1})
35d(n=1; R=H)	3340(≡C-H); 2990; 2890; 1470; 1430; 1360; 1250; 1210; 1150; 920
35d(n=1; R=CH_3)	2980; 2890; 1460; 1430; 1360; 1290; 1260(asym.C-OSO_2); 1205(C-F); 1140; 1060(S-O)
35d(n=2; R=H)	2940; 2860; 1460; 1410; 1350; 1240; 1200; 1140; 920
35d(n=2; R=CH_3)	2960; 2880; 2260(C≡C); 1460; 1420(asym.S=O); 1360(-SO_2); 1255(asym. C-OSO_2); 1210(C-F); 1150(sym. S=O); 930(sym. C-OSO_2)
35d(n=2; R=Phenyl)	2940; 2860; 1600(Aromat); 1500(Aromat); 1460; 1430; 1360; 1260; 1210; 1150; 970; 770
37d	2940; 2860; 1450; 1410; 1350; 1240; 1200; 1140; 920

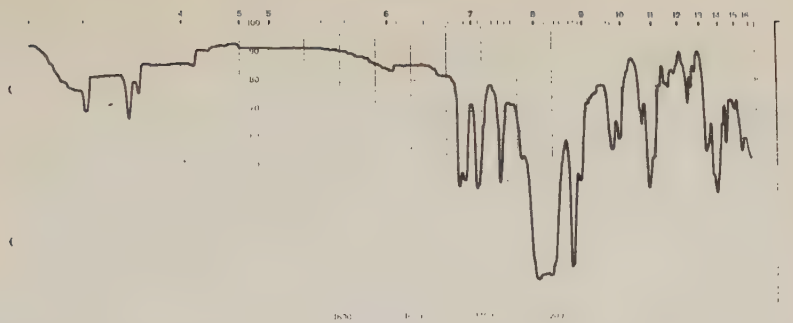


Abb.16: IR-Spektrum des trans-2-Ethinylcyclohexylnonaflates(57d) bzw. 35d mit n=2, R=H

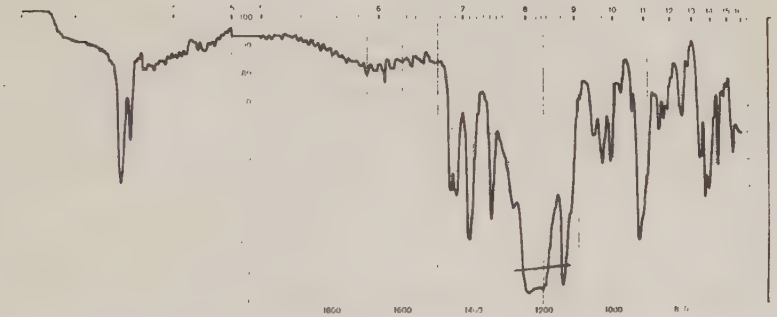


Abb.17: IR-Spektrum des trans-2-Propinylcyclohexylnonaflates(59d) bzw. 35d mit n=2, R=CH_3

Tab.27: ^{1}H-NMR-Spektrum des trans-2-Propinylcyclohexylnonaflates(59d)

^{1}H-NMR(CCl_4): δ (ppm)= 4.8(m,1H,Methin-H); 3.1-0.7(m,9H, $-(CH_2)_4-$ + Methin-H); 1.7(d,CH_3,J=2Hz)

Die Herstellung der NMR-Spektren der übrigen Nonaflate ist infolge zu schneller Polymerisation nicht mehr möglich.

7.8. Synthese der Damsylate 35b

Allgemeine Arbeitsvorschrift:
In einem 25 ml Kölbchen werden zu 0,01 mol Alkohol in 6 ml Pyridin 0,01 mol Damsylchlorid bei 25°C in einem Schwung zugegeben. Die Reaktion läuft innerhalb von 18 Stunden ab. Das leicht gelbe Reaktionsgemisch wird auf Eis gegossen und das sich fest abscheidende Reaktionsprodukt aus der wäßrigen Phase mehrfach mit Ether extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rest an Pyridin läßt sich im Hochvakuum beseitigen. Das Damsylat wird mit Petrolether 30/50 versetzt und bei der Siedetemperatur des Petrolethers gerührt. Anschließendes Abkühlen des Kölbchens auf 0°C läßt das Damsylat kristallin anfallen. Die überstehende Petroletherlösung wird abpipettiert. Dieser Vorgang wird noch 2 mal wiederholt. Ein kurzes Anlegen des Kölbchens an das Hochvakuum entfernt die letzten Lösungsmittelspuren.

Tab. 28: Ausbeuten, physik. Daten und Bemerkungen zu den Damsylaten 35b

Verbdg.	Alkohol	Ausbeute	physik. Daten	Bemerkungen
35b(n=1; R=CH_3)	42(n=1; R=CH_3)	89%	Smp. 64°C	
35b(n=2; R=H)	42(n=2; R=H)	77%	Smp. 96°C	das Damsylat löst sich schwer in Ether

Tab.29: ^{1}H-NMR-Spektren der Damsylate 35b

Verbdg.	^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ(ppm)=
35b(n=1; R=CH_3)	7.8-6.6(q,4H,Aromat); 4.7(m,1H,Methin-H); 3.1(s,6H,2CH_3); 2.8(m,1H,Methin-H); 1.7(d,CH_3,J=2Hz); 2.3-1.4(m,6H,-$(CH_2)_3$-)
35b(n=2; R=H)	7.8-6.6(q,4H,Aromat); 4.5(m,1H,Methin-H); 3.1(s, 6H,2CH_3); 2.7(m,1H,Methin-H); 2.1(d,Acetylen-H, J=2Hz); 2.3-1.2(m,8H,-$(CH_2)_4$-)

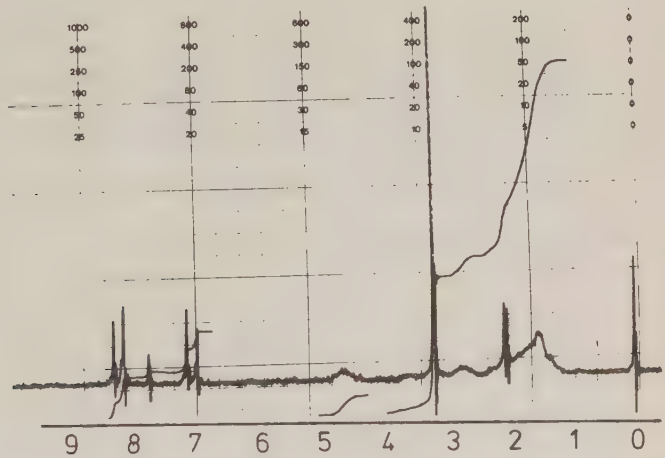


Abb.18: ^{1}H-NMR-Spektrum des trans-2-Ethinylcyclohexyl-damsylates(57b) bzw. 35b mit n=2, R=H

Tab.30: IR-Spektren der Damsylate 35b

Verbdg.	IR(CCl_4); $\tilde{\nu}_{max}$(cm^{-1})
35b(n=1; R=CH_3)	2980; 2940; 2880; 1610(Aromat); 1530(Aromat); 1460; 1380(-SO_2); 1180(-O-SO_2); 1110; 950; 880

Tab.30: Fortsetzung

Verbdg.	IR(CCl_4); $\tilde{\nu}_{max}(cm^{-1})$
35b(n=2; R=H)	3340(≡C-H); 2980; 2880; 1610; 1530; 1450; 1380; 1180; 1110; 940; 870

Tab.31: MS-Spektren der Damsylate 35b

Verbdg.	MS: m/e=
35b(n=1; $R=CH_3$)	307(M^+,10%); 201($((CH_3)_2$-N-C_6H_4-SO_3H^+,100%); 184($((CH_3)_2$-N-C_6H_4-SO_2^+); 136; 120($((CH_3)_2$-N-$C_6H_4^+$); 91
35b(n=2; R=H)	307(M^+,7%); 201(100%); 184; 135; 120; 79($C_6H_7^+$)

7.9. Durchführung der Solvolysen

7.9.1. Solvolysen der Tosylate 35a in 97% Trifluorethanol

Die Durchführung der Solvolyse erfolgt in einem 25 ml Kölbchen mit Magnetrührer, das mit einem Septum verschlossen werden kann. Die Temperatur des thermostatisierten Ölbades darf max. 80°C betragen. Es werden Lösungsmittel(20 ml) und Puffer(1,2-fache äquimolare Menge) unter Stickstoff vorgelegt. Bei entsprechender Temperatur wird 1g Tosylat zugesetzt. Die Solvolysebedingungen zeigt Tab.32. Der Endpunkt einer Solvolyse ist dann erreicht, wenn mittels Dünnschichtchromatographie (Laufmittel: Benzol) im Solvolysemedium kein Tosylat mehr nachgewiesen werden kann. Zwei Wege der Aufarbeitung(ergeben quant. und qual. dieselbe Produktzusammensetzung) können

beschritten werden.
a.) wäßrige Aufarbeitung: Bevor das Lösungsmittel weitestgehend abdestilliert wird, ist der Puffer(Na_2CO_3) durch Filtration zu entfernen. Der Rückstand wird in Ether aufgenommen und mit verdünnter Salzsäure, $NaHCO_3$-Lösung und Wasser gewaschen. Die über $MgSO_4$ getrocknete organische Phase wird eingeengt. Die Identifizierung der Solvolyseprodukte erfolgt gaschromatographisch.
b.) nicht-wäßrige Aufarbeitung: Die gesamte Solvolyse wird über einer Kieselgelsäule(5g) mit 250 ml Ether filtriert. Am Rotationsverdampfer wird der Ether entfernt, dann das Trifluorethanol abdestilliert. Eine nochmalige Säulenchromatographie über 10g Kieselgel mit Petrolether/Ether=90:10 (0,5 l) als Eluens entfernt das Trifluorethanol vollständig. Das Eluat wird eingeengt und gaschromatographisch untersucht.

Tab.32: Solvolysebedingungen für die Tosylate 35a in Trifluorethanol

Verbdg.	Solvolysebed.	Puffer	Bemerkungen
35a(n=1; R=CH_3)	115h/25°C	Na_2CO_3	Aufarb. b.)
35a(n=2; R=CH_3)	6d/50°C	Na_2CO_3, Pyridin	Aufarb. a.)
35a(n=2; R=$Si(CH_3)_3$)	4d/50°C, dann 4h/80°C	Na_2CO_3	Aufarb. b.)

7.9.2. Solvolysen der Tosylate 35a und 38a in Trifluoressigsäure

In einem 25 ml Kölbchen mit Magnetrührer und Septum werden 20 ml Trifluoressigsäure und die 1,2-fache äquimolare Menge

Puffer(CF_3COONa) bzgl. des einzusetzenden Tosylates unter Stickstoff bei 0°C vorgelegt. Das Tosylat(1g) wird auf einmal zugegeben und daraufhin wird die Solvolyse unter den angegebenen Reaktionsbedingungen durchgeführt(Tab.33). Die vollständige Abreaktion des Tosylates wird mit Dünnschichtchromatographie (Laufmittel: Benzol) verfolgt. Zur wäßrigen Aufarbeitung wird die Solvolyse auf Eis gegossen und die Solvolyseprodukte durch fünfmalige Extraktion mit Petrolether 30/50 isoliert.
Die organische Phase wird mit $NaHCO_3$-Lösung und Wasser säurefrei gewaschen. Die über $MgSO_4$ getrocknete organische Phase wird am Rotationsverdampfer eingeengt.
Zur Verseifung der entstandenen Trifluoracetate werden die Solvolyseprodukte 20 Minuten lang bei 40°C mit 20 ml ethanolischer KOH-Lösung(1%) gerührt. Dann wird mit 150 ml Wasser verdünnt,und die Produkte werden durch mehrmaliges Ausschütteln mit Ether wieder aufgenommen. Die Etherphase wird mit Wasser neutral gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Die Identifizierung der Solvolyseprodukte erfolgt aus der eingeengten Etherphase.

Tab.33: Solvolysebedingungen für die Tosylate 35a und 38a in Trifluoressigsäure

Verbdg.	Solvolysebedingungen	Bemerkungen
35a(n=2; R=CH_3)	4d/70°C	
35a(n=2; R=$Si(CH_3)_3$)	5d/50°C	unter alkalischen Bed. spaltet sich die Trimethylsilylgruppe ab
38a	66h/25°C	

7.9.3. Solvolyse der Triflate 35c, 37c und 38c in 80% und 97% Trifluorethanol

In einem 100 ml Zweihalskolben mit Magnetrührer, Septum und Stickstoffeinlaß wird pro Gramm des zu solvolysierenden Triflates* 20 ml 97% bzw. 80% Trifluorezhanol und die 1,2-fache äquimolare Menge an Na_2CO_3 vorgelegt. Das Solvens wird auf -20°C unter Stickstoff abgeküklt. Bei dieser Temperatur wird das in Petrolether 30/50 gelöste Triflat zugespritzt. Die Kühlung wird abgeschaltet, wobei sich die Temperatur langsam auf 25°C erhöht. Für das jeweilige Triflat zeigt Tab.34 die genauen Solvolysebedingungen. Der Endpunkt der Solvolysereaktion ist dadurch festgelegt, daß die gaschromatographisch ermittelte Produktzusammensetzung sich nicht mehr verändert. Die Aufarbeitung der Solvolyse des Triflates erfolgt wie bei der Solvolyse der Tosylate in 100% Trifluorethanol.

*... ist die Ausbeute des Triflates bei der Herstellung durch dessen Instabilität nicht zu ermitteln, so sind die Mengenverhältnisse an Trifluorethanol und Na_2CO_3 bei der nachfolgenden Solvolyse so zu bemessen, als wenn 100% Ausbeute erhalten worden wären.

Tab.34: Solvolysebedingungen für die Triflate 35c, 37c und 38c

Verbdg.	Solvolysebedingungen	Bemerkungen
35c(n=1; R=CH_3)	-20°C $\xrightarrow[97\%TFE]{16h}$ +25°C	Aufarb. a.)
35c(n=2; R=CH_3)	-20°C $\xrightarrow[97\%TFE]{16h}$ +25°C	Aufarb. a.)
35c(n=2; R=CH_3)	-20°C $\xrightarrow[80\%TFE]{20,5h}$ +25°C	Aufarb. a.)

Tab.34: Fortsetzung

Verbdg.	Solvolysebedingungen	Bemerkungen
35c(n=2; R=Si(CH_3)$_3$)	$-20^oC \xrightarrow[97\%TFE]{2d} +25^oC$	Aufarb. a.); Abspaltung der Trimethylsilylgruppe durch Behandlung der Solvolyseprodukte mit 1%-iger ethanolischer KOH-Lösung
35c(n=2; R=Phenyl)	$-20^oC \xrightarrow[97\%TFE]{18h} +25^oC$	Aufarb. b.); Identifizierung der Produkte durch präp. DC
37c	$-20^oC \xrightarrow[97\%TFE]{17,5h} +25^oC$	Aufarb. a.)
38c	$-20^oC \xrightarrow[97\%TFE]{17h} +25^oC$	Aufarb. a.)

7.9.4. Solvolyse der Triflate 35c,37c und 38c in Trifluoressigsäure

In einem 100 ml Zweihalskolben mit Magnetrührer, Septum und Stickstoffeinlaß wird pro Gramm des zu solvolysierenden Triflates 20 ml Trifluoressigsäure und die 1,2-fache äquimolare Menge an Natriumtrifluoracetat vorgelegt. Das Solvens wird auf -20^oC unter Stickstoff abgekühlt. Bei dieser Temperatur wird das in Petrolether 30/50 gelöste Triflat zugespritzt. Innerhalb von 17 Stunden bringt man die Temperatur im Kolben langsam auf 25^oC. Der Endpunkt wird gaschromatographisch ermittelt*. Die Aufarbeitung und Verseifung der Solvolyse ist wie bei der Solvolyse der Tosylate in Trifluoressigsäure durchzuführen.

*... in gewissen Zeitabständen wird der Solvolyse eine Probe von 5 ml entnommen, diese wäßrig aufgearbeitet und in den Gaschromatographen gespritzt. Eine konstante Produktzusammensetzung zeigt den Endpunkt an.

7.9.5. Solvolyse der Nonaflate 35d und 37d in 97% Trifluorethanol

Nonaflate werden in der gleichen Weise wie die Triflate in 97% Trifluorethanol solvolysiert. Die genauen Bedingungen sind der Tab.35 zu entnehmen.

Tab.35: Solvolysebedingungen für die Nonaflate 35d und 37d in 97% Trifluorethanol

Verbdg.	Solvolysebedingungen	Bemerkungen
35d(n=1; R=H)	$-20^{\circ}C \xrightarrow{19h} +25^{\circ}C$	Aufarb. b.)
35d(n=1; R=CH_3)	$-20^{\circ}C \xrightarrow{17h} +25^{\circ}C$	Aufarb. a.); mit Pyridin als Puffer: Aufarb. b.)
35d(n=2; R=CH_3)	$-20^{\circ}C \xrightarrow{18h} +25^{\circ}C$	Aufarb. a.)
35d(n=2; R=H)	$-20^{\circ}C \xrightarrow{19h} +25^{\circ}C$	Aufarb. a.)
35d(n=2; R=Phenyl)	$-20^{\circ}C \xrightarrow{4h} +25^{\circ}C$	Aufarb. a.); Produktanalyse durch präp. DC
37d	$-20^{\circ}C \xrightarrow{19h} +25^{\circ}C$	Aufarb. a.)

7.9.6. Solvolysen der Nonaflate 35d und 37d in Trifluoressigsäure

Die Solvolysen der Nonaflate in Trifluoressigsäure erfolgen in gleicher Weise wie die der Triflate in Trifluoressigsäure.

Tab.36: Solvolysebedingungen für die Nonaflate 35d und 37d in Trifluoressigsäure

Verbindung	Solvolysebedingungen
35d (n=2; R=CH_3)	$-20^{\circ}C \xrightarrow{3h} +25^{\circ}C$
37d	$-20^{\circ}C \xrightarrow{18h} +25^{\circ}C$

7.9.7. Solvolysen der Damsylate 35b in 67%-iger Schwefelsäure

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

In einem 250 ml Erlenmeyer-Kolben mit Magnetrührer werden 100 ml 67%-ige Schwefelsäure bei $0^{\circ}C$ vorgelegt. Das Damsylat wird portionsweise innerhalb von fünf Minuten zugegeben. Nach weiteren 10 Minuten wird das Eisbad entfernt, wobei sich die Temperatur im Erlenmeyerkolben langsam erhöht. Die gesamte Reaktionsdauer ohne Kühlung beträgt 15 Minuten. Ein Scheidetrichter wird mit Eis gefüllt und die Solvolyse darauf gegossen. Insgesamt mit 2 l Wasser ist die Solvolyse zu verdünnen. Die Wasserphase wird mehrfach mit Chloroform extrahiert. Mit $NaHCO_3$-Lösung und Wasser wird die organische Phase neutral gewaschen, dann über $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand gaschromatographisch untersucht.

7.10. Synthese der Vergleichssubstanzen

7.10.1. Darstellung des 8-Methyl-bicyclo[4.2.0.]octan-7-on(62)

a.) 2-Chlorpropionsäurebromid(77)
In einem 500 ml Kolben mit Magnetrührer und Rückflußkühler werden 91,8 ml(1 mol) 2-Chlorpropionsäure und 95 ml(1 mol) PBr_3 auf 100°C erhitzt. Die Temperatur wird eine Stunde lang beibehalten und danach wird das Säurebromid(Sdp. 128-135°C) abdestilliert. Bei der Redestillation des Säurebromids bleibt der Siedepunkt(Sdp. 129°C) konstant. Die Destillation erfolgt in beiden Fällen mit einer 10 cm-Vigreux-Kolonne.
Ausbeute: 134g(78%)

b.) 8-Chloro-8-methyl-bicyclo[4.2.0.]octan-7-on(80)
20,2g(0,2 mol) Triethylamin und 41,0g(0,5 mol; über Natrium frisch destilliert) Cyclohexen(79) werden mit 200 ml n-Hexan in einem 500 ml Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Kühler,Tropftrichter und Trockenrohr vorgelegt. Innerhalb von 1,5 Stunden werden 34,3g(0,2 mol) 2-Chlorpropionsäurebromid(77) in 25 ml Hexan zugetropft. Die Temperatur wird noch eine Stunde bei 65°C gehalten. Nun werden 100 ml Wasser hinzugefügt und die wäßrige Phase im Scheidetrichter abgetrennt. Die Hexan-Phase wird 3 mal mit 5%-iger Salzsäure, 3 mal mit 5%-iger $NaHCO_3$-Lösung und 3 mal mit Wasser gewaschen, dann über $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand mit einer 20 cm Kolonne(mit Glaswendeln) fraktioniert (55-57°C/1T).
Ausbeute: 11,5g(33%)

^{1}H-NMR(CCl_4): δ(ppm)= 4.0(m,1H,Methin-H); 2.8-1.0(m,9H, $-(CH_2)_4-$ + Methin-H); 1.5(s,3H,CH_3)

IR(Film): $\tilde{\nu}_{max}$(cm^{-1})= 2960; 2880; 1800(C=O); 1460; 1390; 1240; 1120

c.) 8-Methyl-bicyclo[4.2.0.]octan-7-on(62)

Zur Reduktion werden in einem 100 ml Kolben 6,5 g Zinkstaub in 40 ml Eisessig vorgelegt. 5g des 8-Chloro-8-methyl-bicyclo[4.2.0.]octan-7-ons(80) in 30 ml Eisessig gelöst, müssen vorsichtig zugetropft werden(exotherme Reaktion). Anschließend wird 3 Stunden auf 65°C erwärmt und über Nacht bei 25°C gerührt. Der weiße Inhalt des Reaktionsgefäßes wird abfiltriert und 1 mal mit Eisessig ausgewaschen. Die Eisessig-Phase wird mit 200 ml Wasser verdünnt, dann 4 mal mit Ether extrahiert und das Etherat 3 mal mit $NaHCO_3$-Lösung und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen der neutralen, organischen Phase über $MgSO_4$ wird der Ether abgezogen. Das Rohprodukt enthält etwa 20% Verunreinigungen. Eine Spaltrohrdestillation liefert bei 57,7°C/3T zwei isomere Cyclobutanone 62 mit nahezu identischen Siedepunkten.

Ausbeute: 720 mg

Die Trennung der isomeren 8-Methyl-bicyclo[4.2.0.]octan-7-one (62) erfolgt mittels präparativer Gaschromatographie(Säule B).

endo-Isomer(62a): Anteil 80%

^{1}H-NMR(CCl_4): δ (ppm)= 3.2(m,2H,Methin-H); 3.0-0.8(m,9H, $-(CH_2)_4-$ + Methin-H); 1.05(d,CH_3, J=7Hz)

IR(Film): $\tilde{\nu}_{max}$(cm^{-1})= 2990; 2900; 1790(C=O); 1460; 870

MS-Spektrum: m/e= 138(M^+,22%); 82; 81; 67(100%); 57; 56($O=C=CH-CH_3^+$)

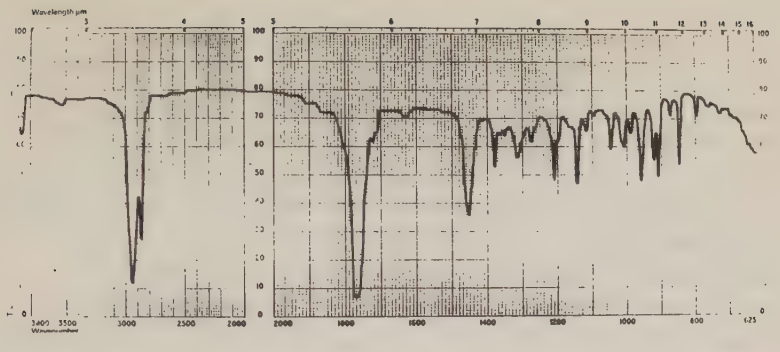


Abb.19: IR-Spektrum des endo-8-methyl-bicyclo[4.2.0.]octan-7-on (62a)

exo-Isomer(62b): Anteil 20%

^{1}H-NMR(CCl_4): δ (ppm)= 3.2(m,1H,Methin-H); 2.8-0.9(m,10H, $-(CH_2)_4-$ + 2Methin-H); 1.20(d,CH_3, J=7Hz)

IR(Film): ν_{max}(cm^{-1})= 2980; 2900; 1790(C=O); 1460; 1110; 870

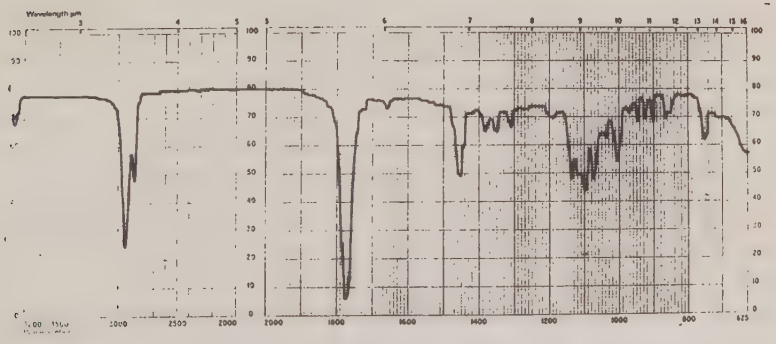


Abb.20: IR-Spektrum des exo-8-methyl-bicyclo[4.2.0.]-octan-7-ons(62b)

MS-Spektrum: m/e= 138(M^+,24%); 82($-O=C=CH-CH_3$); 81; 67(100%); 57; 56($O=C=CH-CH_3^+$)

7.10.2. Darstellung des Bicyclo[4.2.0.]octan-7-on(58)

Die Synthese wird analog zu der des 8-Methyl-bicyclo[4.2.0.]-octan-7-on(62) durchgeführt. Statt der 2-Chlorpropionsäure wird Dichloressigsäure verwendet(Dichloressigsäurebromid: Sdp. 129°C).Bei der [2+2]-Cycloaddition des Dichlorketens(85) an Cyclohexen(79) wird das 8,8-Dichloro-bicyclo[4.2.0.]-octan-7-on(86) (Sdp. 58°C/0,01T; Ausbeute:50%) erhalten. Die Reduktion liefert das Bicyclo[4.2.0.]octan-7-on(58). Reinigung des Rohproduktes durch Umkondensation bei 0,01T.

^{1}H-NMR(CCl_4): δ (ppm)= 3.2(m,2H,Methylenprotonen); 2.6-0.8(m,10H,Methin- und Methylenprotonen)

IR(Film): $\tilde{\nu}_{max}$(cm^{-1})= 2930; 2855; 1800(C=O); 1488

MS-Spektrum: m/e= 124(M^+); 82; 67

7.10.3. Synthese des Propionylcyclohexens(70)

Unter Eiskühlung werden in einem 250 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter, Innenthermometer und Magnetrührer 21,0 g Trifluoressigsäureanhydrid vorgelegt. Bei der Zugabe von 7,4 g Propionsäure und anschließend des Cyclohexens(8,2 g) tritt Erwärmung auf. Die Reaktion ist innerhalb von 2,5 Stunden bei Zimmertemperatur vollständig. Dann wird die Reaktionsmischung auf Eis mit $NaHCO_3$ gegossen. Nach vollständiger Neutralisation der Säure wird durch mehrfaches Ausethern das Trifluoracetat isoliert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen. Die Verseifung des isolierten Trifluoracetates erfolgt in gesättigter wäßriger Na_2CO_3-Lösung innerhalb von 20 Minuten unter Rühren. Das entstandene Propionylcyclohexen(70) wird in Ether aufgenommen, mit Wasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Das Rohprodukt wird

nach Abzug des Lösungsmittels einer Spaltrohrdestillation bei 3Torr unterworfen. Aus der Fraktion mit dem höchsten Anteil an Propionylcyclohexen(70) wird dieses durch präparative Gaschromatographie(Säule B) abgetrennt.

^{1}H-NMR(CCl_4): δ (ppm)= 6.7(m,1H,Methin-H); 2.5(q,2H, Methylen-H); 2.2(m,4H,Methylen-H); 1.6(q,4H,Methylen-H); 1.3(t,3H,CH_3)

IR(Film): ν_{max}(cm^{-1}) 3000; 2950; 2880; 1670(C=O); 1640(C=C); 1210

7.10.4. Synthese des Propinylcyclohexens(68)

Unter Stickstoff werden in einem 250 ml Dreihalskolben mit Innenthermometer und Magnetrührer 3 g Ethinylcyclohexen(81) in 40 ml abs. THF vorgelegt. Bei -20°C werden 18 ml n-Butyllithium zugetropft. Die Kühlung wird entfernt. Hat das Reaktionsgemisch 25°C erreicht, so wird wieder auf -10°C abgekühlt und 4,0 g Methyljodid zugetropft. Schließlich wird noch 0,5 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Das Endprodukt wird auf Eis gegossen und 3 mal mit Ether extrahiert. Die Etherphase wird mit NaCl-Lösung und Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Das Rohprodukt wird mit einer Kurzwegdestille(Sdp.165°C/10T) gereinigt. Ausbeute: 73%(2,5g)

^{1}H-NMR(CCl_4): δ (ppm)= 5.9(m,1H,Methin-H); 2.5-1.5(m,8H, -$(CH_2)_4$-); 1.9(s,3H,CH_3)

IR(Film): ν_{max}(cm^{-1})= 3010; 2920; 2840; 2210(C≡C); 1620(C=C); 1430

MS-Spektrum: m/e= 120(M^+,100%); 105; 91($-C_3H_5$); 79; 77

7.11. Isolierte Solvolyseprodukte

Die Solvolyseprodukte wurden - wenn möglich - durch präparative Gaschromatographie oder durch präparative Dünnschichtchromatographie gewonnen und mittels ^{1}H-NMR-, IR-, uns MS-Spektroskopie identifiziert. Sofern eine Reindarstellung durch zu geringe Konzentration unmöglich war, lieferte eine GC/MS-Kopplung und/oder Mischspritzen mit der authentischen Substanz auf zwei Kapillarsäulen unterschiedlicher Polarität den entscheidenden Nachweis.
Auf den folgenden Seiten werden die Spektren der isolierten Solvolyseprodukte wiedergegeben.

7.11.1. Das trans-2-Propinylcyclohexyl-System 59

8-Methyl-bicyclo[4.2.0.]octan-7-on(62)
Sowohl das exo- als auch das endo-Isomer sind gaschromatographisch mit Säule B zu isolieren. Alle Spektren entsprechen denen der Vergleichssubstanzen.

2-Propinylcyclohexyl-trifluorethylether(74a)
gaschromatographische Isolierung mit Säule A
^{1}H-NMR(CCl_4): δ(ppm)= 3.9(q,2H,Methylen-H); 3.3(m,1H, Methylen-H); 2.6-1.0(m,9H,$-(CH_2)_4-$ + Methin-H); 1.8(d,CH_3,J=2Hz)

IR(CCl_4): ν_{max}(cm^{-1})= 2950; 2880; 1450; 1390; 1180; 980

MS-Spektrum: m/e= 220(M^+); 205; 191; 139; 121; 105; 91; 79

trans-2-Propinylcyclohexanol(45);Propinylcyclohexen(68) und Propionylcyclohexen(70) konnten mit Hilfe authentischer Substanzen nachgewiesen werden.

2-Propinylcyclohexyl-trifluoracetat(71a)
Die gaschromatographische Isolierung ist nicht möglich.
MS-Spektrum: m/e= 234(M^+); 165; 137; 120; 105; 95; 79; 69

7.11.2. Das cis-2-Propinylcyclohexylsystem 37

Propinylcyclohexen(68), cis-2-Propinylcyclohexanol(47) und Propionylcyclohexen(70) werden mit Hilfe der authentischen Probe erkannt.

Propionylcyclohexen:
MS-Spektrum: m/e= 138(M^+); 109; 81($-C_3H_5O$); 79

2-Propinylcyclohexyl-trifluorethylether(74b)
gaschromatographische Isolierung mit Säule A
IR(CCl_4): $\tilde{\nu}_{max}$(cm^{-1})= 2940; 2850; 2220; 1440; 1420; 1280; 1160; 1110; 970
MS-Spektrum: m/e= 220(M^+); 205; 191; 177; 164; 121

7.11.3. Das trans-2-Phenylethinylcyclohexyl-System 97

Alle angegebenen Produkte können mit Hilfe der präparativen Dünnschichtchromatographie isoliert werden(Laufmittel:Petrolether 30/50 / Ether= 95:5).

trans-2-Phenylethinylcyclohexanol 42(n=2, R=Phenyl)

2-Phenylethinylcyclohexyl-trifluorethylether(100)

IR(Film): $\tilde{\nu}_{max}(cm^{-1})$= 2940; 2860; 2220; 1600; 1490; 1450; 1280; 1160; 1110; 960; 750; 690

MS-Spektrum: m/e= 282(M^+,100%); 239; 183; 141; 128; 115; 91

^{1}H-NMR(CCl_4): δ (ppm)= 7.3(s,5H,Aromat); 3.9(q,2H,Methylen-H); 3.5(m,1H,Methin-H); 2.8(m,1H,Methin-H); 2.3-1.0(m,8H,-$(CH_2)_4$-)

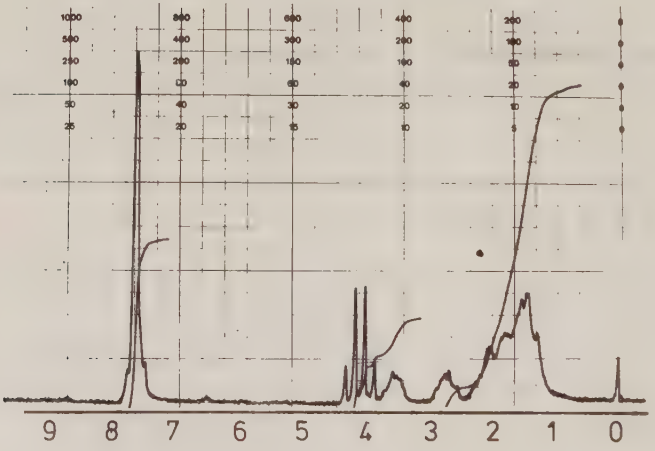


Abb.21: ^{1}H-NMR-Spektrum des 2-Phenylethinylcyclohexyl-trifluorethylethers(100)

7.11.4. Das trans-2-Ethinylcyclohexyl-System 57

Nachweis des Acetylcyclohexens(83) und des Bicyclo[4.2.0.]-octan-7-on(58) durch Mischspritzen mit der authentischen Probe.

3-Ethinylcyclohexen(82)
MS-Spektrum aus GC/MS-Kopplung: m/e= 106(M^+); 91($-CH_3$);79;
78; 77; 65
Die Retentionszeiten der isomeren Ethinylcyclohexene 81 und 82 unterscheiden sich deutlich. Ethinylcyclohexen(81) war als Referenz zugänglich.

2-Ethinylcyclohexyl-trifluorethylether(84)
MS-Spektrum aus GC/MS-Kopplung: m/e= 206(M^+); 191; 178; 165;
149; 123($-CF_3CH_2$);
107($-CF_3CH_2O$); 95; 91; 79
Durch GC/MS-Kopplung wurden vier verschiedene Trifluorethylether identifiziert mit gleichen M^+-Werten.

7.11.5. Das 3-Methyl-hexin-4-yl-2-System 38

Nachweis des 3-Methyl-hexin-4-ol(2) (44) mit der authentischen Probe; sonst Trennung der übrigen Produkte auf Säule A.

3-Methyl-hexin-4-yl-2-trifluorethylether(108)
^{1}H-NMR(CCl_4): δ (ppm)= 3.8(q,2H,Methylen-H); 3.4(m,1H,Methin-H);
2.5(m,1H,Methin-H); 1.8(d,CH_3,J=2Hz);
1,3(m,6H,$2CH_3$)
IR(CCl_4): ν_{max}(cm^{-1})= 2980; 2940; 2880; 1460; 1380; 1280;
1160; 930
MS-Spektrum: m/e= 194(M^+); 179; 127; 95; 83; 67

2,3,4-Trimethylcyclobutanon(106)
Anteil: 21%

^{1}H-NMR(CCl_4): δ (ppm)= 2.7(m,2H,Methin-H); 2.5(m,1H,Methin-H);
2.4(d,CH_3,J=2Hz); 1.1(d,$2CH_3$,J=8Hz)

IR(CCl_4): $\tilde{\nu}_{max}$(cm^{-1})= 2980; 2940; 2880; 1780; 1460; 1370; 940

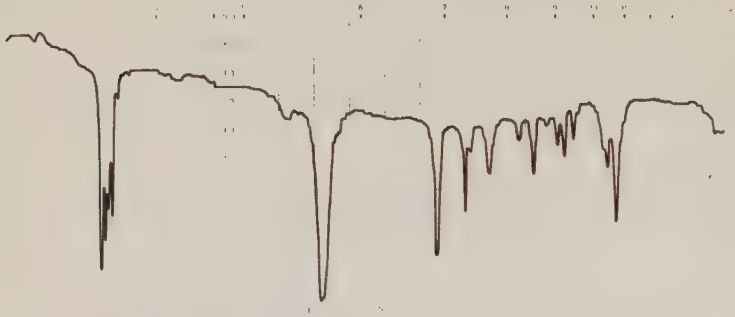


Abb.22: IR-Spektrum des 2,3,4-Trimethylcyclobutanons(106)

MS-Spektrum: m/e= 112(M^+); 85; 69; 56; 41

2,3,4-Trimethylcyclobutanon(106)
Anteil:14%

^{1}H-NMR(CCl_4): δ(ppm)= 3.2(m,1H,Methin-H); 2.7(m,1H,Methin-H); 2.1(m,1H,Methin-H); 1.2(m,9H,$3CH_3$)

IR(CCl_4): $\tilde{\nu}_{max}$(cm^{-1})= 2980; 2940; 2880; 1780(C=O); 1460; 1380; 930

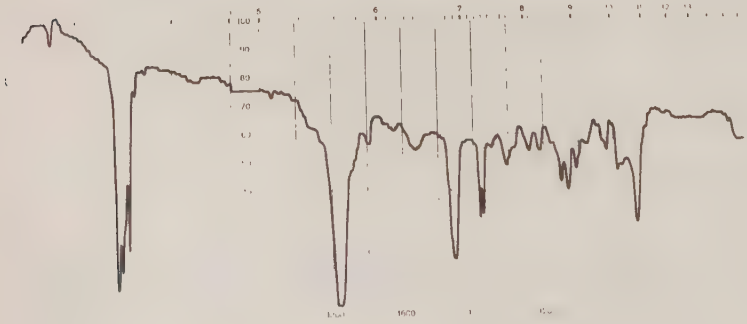


Abb.23: IR-Spektrum des 2,3,4-Trimethylcyclobutanons(106)

MS-Spektrum: m/e= 112(M^+); 57; 56; 55; 41

7.11.6. Das trans-2-Propinylcyclopentyl-System 112

Die isomeren 7-Methyl-bicyclo[3.2.0.]heptan-6-one(117) konnten durch präparative Gaschromatographie(Säule A) isoliert werden.

endo-7-methyl-bicyclo[3.2.0.]heptan-6-on(117a)

^{1}H-NMR(CCl_4): δ (ppm)= 3.6-2.7(m,3H,Methin-H); 2.3-1.1(m, 6H,-$(CH_2)_3$-); 0.9(d,CH_3,J=7Hz)

IR(CCl_4): $\tilde{\nu}_{max}$(cm^{-1})= 2970; 2860; 1780(C=O)

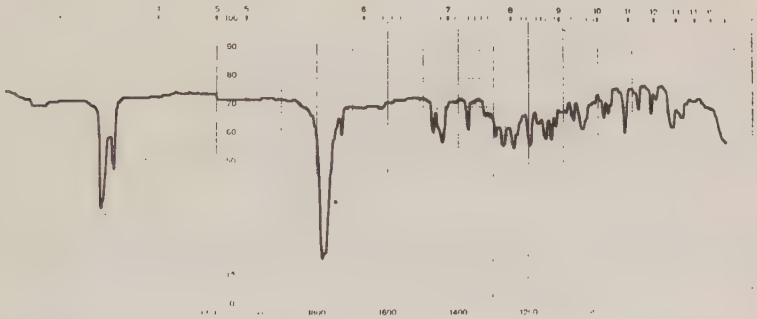


Abb.24: IR-Spektrum des endo-7-methyl-bicyclo[3.2.0.]-heptan-6-ons(117a)

MS-Spektrum: m/e= 124(M^+); 96; 81; 67; 56

exo-7-methyl.bicyclo[3.2.0.]heptan-6-on(117b)

IR(CCl_4): $\tilde{\nu}_{max}(cm^{-1})$= 2980; 2880; 1780(C=O)

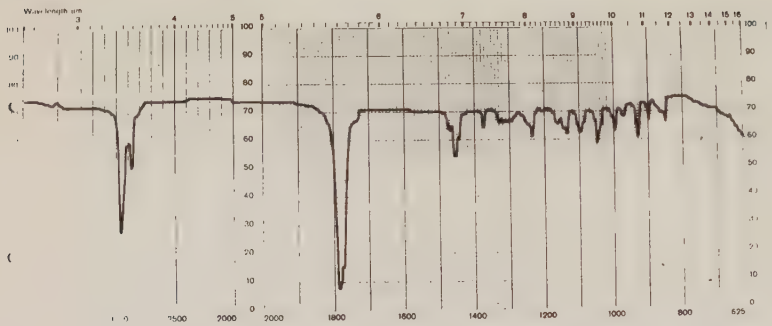


Abb.25: IR-Spektrum des exo-7-methyl-bicyclo[3.2.0.]-heptan-6-ons(117b)

MS-Spektrum: m/e= 124(M^+); 96; 81; 67; 56

Propionylcyclopenten(115); Nachweis durch GC-MS-Kopplung
MS-Spektrum: m/e= 124(M^+); 95; 67($-C_3H_5O$)

Acetonylcyclopenten(116); Nachweis durch GC/MS-Kopplung
MS-Spektrum: m/e= 124(M^+); 81($-C_2H_3O$); 67

2-Propinylcyclopentyl-trifluorethylether(114) (Säule A)
^{1}H-NMR(CCl_4): δ (ppm)= 4.1(q,2H,Methylen-H); 3.1(m,1H,Methin-H); 2.6(m,1H,Methin-H); 2.0-1.0(m,6H, $-(CH_2)_3-$); 1.7(d,CH_3,J=2Hz)
IR(CCl_4): $\tilde{\nu}_{max}(cm^{-1})$= 2980; 2880; 1290; 1170; 970
MS-Spektrum: m/e= 206(M^+); 191; 178; 123($-CF_3CH_2$); 107; 95; 91; 67

Der Nachweis des trans-2-Propinylcyclopentanols(113) erfolgte durch Retentionszeitenvergleich mit der authentischen Probe.

7.11.7. Das trans-2-Ethinylcyclopentyl-System 118

Außer trans-2-Ethinylcyclopentanol(119) wurden die angeführten Solvolyseprodukte durch präparative Gaschromatographie mit Säule A isoliert.

2-Ethinylcyclopentyl-trifluorethylether(120)

^{1}H-NMR(CCl_4): δ (ppm)= 3.9(m,3H,Methylen-H + Methin-H); 2.4(m,1H,Methin-H); 2.0(d,Acetylen-H, J=2Hz); 2.1-1.4(m,6H,-$(CH_2)_3$-)

IR(CCl_4): $\tilde{\nu}_{max}$(cm^{-1})= 3350; 3000; 2900; 2120; 1460; 1420; 1290; 1170; 1140; 980

MS-Spektrum: m/e= 192(M^+); 191; 177; 164; 139; 126; 109

2-Ethinylcyclopentyl-trifluorethylether(120)

^{1}H-NMR(CCl_4): δ (ppm)= 4.0(m,1H,Methin-H); 3.8(q,2H,Methylen-H); 2.2(m,1H,Methin-H); 1.9(d,Acetylen-H, J=2Hz); 2.0-1.5(m,6H,-$(CH_2)_3$-)

IR(CCl_4): $\tilde{\nu}_{max}$(cm^{-1})= 3340; 2980; 2920; 2120; 1440; 1290; 1170; 1130; 980

MS-Spektrum: m/e= 192(M^+); 191; 177; 164; 139; 126; 109(-CF_3CH_2)

Bicyclo[3.2.0.]heptan-6-on(121)

^{1}H-NMR(CCl_4): eine Zuordnung der Protonen ist nicht möglich

IR(CCl_4): $\tilde{\nu}_{max}$(cm^{-1})= 2980; 2880; 1790(C=O); 1080

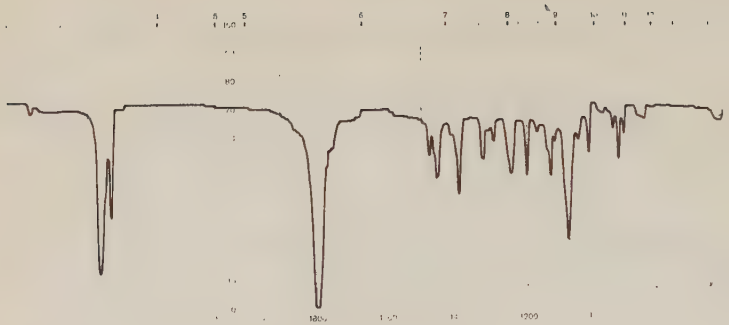


Abb.26: IR-Spektrum des Bicyclo[3.2.0.]heptan-6-ons(121)

MS-Spektrum: m/e= 110(M^+); 82; 81; 68($-CH_2=C=O$); 67

Acetylcyclopenten(123)

^{1}H-NMR(CCl_4): δ (ppm)= 6.6(m,1H,Methin-H); 2.3(s,3H,CH_3); 2.6-1.8(m,6H,-$(CH_2)_3$-)

IR(CCl_4): $\tilde{\nu}_{max}$(cm^{-1})= 2980; 1680; 1630; 1380

MS-Spektrum: m/e= 110(M^+); 95; 67($-C_2H_3O$)

8. Literatur

1) Übersichtsartikel

a.) M.Hanack, Acc. Chem. Res. 3, 209(1970).

b.) G.Modena und T.Tonellato, Adv. Phys. Org. Chem. 9, 185(1971).

c.) P.J.Stang, Prog. Phys. Org. Chem. 10, 276(1973).

d.) L.R.Subramanian und M.Hanack, J. Chem. Educ. 52, 80(1975).

e.) M.Hanack, Acc. Chem. Res. 9, 364(1976).

f.) M.Hanack, Angew. Chem. 90, 346-359(1978).

2)

a.) M.Hanack, J.Häffner und I.Herterich, Tetrahedron Lett. 1965, 875.

b.) M.Hanack und I.Herterich, ebenda 1966, 3847.

c.) M.Hanack, I.Herterich und V.Vött, ebenda 1967, 3871.

d.) M.Hanack, S.Bocher, K.Hummel und V.Vött, ebenda 1968,4613.

e.) M.Hanack, V.Vött und E.Ehrhardt, ebenda 1968, 4617.

f.) M.Hanack, S.Bocher, I.Herterich, K.Hummel und V.Vött, Liebigs Ann. Chem. 733,5(1970).

g.) J.W.Wilson, J.Amer. Chem. Soc. 91, 3238(1969).

3)

a.) M.Hanack und J.Häffner, Tetrahedron Lett. 1964, 2191.

b.) " " , Chem. Ber. 99, 1077(1966).

4) M.Hanack, H.Stutz, B.M.Benjamin, C.J.Collins, J. Amer. Chem. Soc. 99, 1669(1977).

5) I.Herterich, Dissertation, Tübingen,1968.

6) K.Hummel, Dissertation, Tübingen, 1971.

7) L.R.Hansen, J. Org. Chem. 30, 4322(1965).

8) T.Gramstead und R.N.Haszeldine, J. Chem. Soc. 1956, 173.

9) P.J.Stang und A.G.Anderson, J. Org. Chem. 41, 781(1976).

10)

a.) G.A.Daffour und A.Streitwieser jr., Tetrahedron Lett. 1970, 3159.

10)
b.) J.Raber, M.D.Dukes und J.Gregory, Tetrahedron Lett. 1974, 667.
11) M.Hanack und H.Stutz, Tetrahedron Lett. 1974, 2457.
12) M.Hanack, T.Bässler, W.Eymann, W.Heyd und R.Kopp, J. Amer. Chem. Soc. 96, 6686(1974).
13)
a.) G.A.Olah, Acc. Chem. Res. 9,41(1976).
b.) H.C.Brown, The Nonclassical Ion Problem, Plenum Press, N.Y. 1977.
14) H.Fischer, K.Hummel und M.Hanack, Tetrahedron Lett. 26, 2169(1969).
15) Y.Apeloig, J.B.Collins, P.v.R.Schleyer, J.A.Pople und D.Cremer, J. Org. Chem., im Druck.
16) G.A.Olah, J. Amer. Chem. Soc. 94, 808(1972).
17) G.K.Ingold, Strukture and Mechanism in Organic Chemistry, 2nd ed., Cornell University Press, Ithaca, N.Y. 1969.
18) L.Brandsma, Preparative Acetylenic Chemistry, Elsevier Publishing Company, London 1971, S.61.
19) M.Hanack, E.Kunzmann und W.Schumacher, Synthesis 1978,26.
20) Robert G.Carlson and William W.Cox, J. Org. Chem. 42, 2382(1977).
21) Organikum, S.444(1976).
22) T.F.Murray, V.Varma and J.R.Norton, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1976, 907.
23) H.C.Brown, S.Krishnamurthy, J. Amer. Chem. Soc. 94, 7159(1972).
24) D.C.Wigfield, Tetrahedron Report 61, 449-462(1979).
25) Houben-Weyl, Bd.V/2a(Alkine), S.392.
26) C.F.Wilcox jr. and S.S.Shibber, J. Org. Chem. 27, 2332(1962).
27) Paul E.Peterson and D.Vidrine, J. Org. Chem. 44,5, 891(1979).
28) C.N.Sukenik, J.A.Bonapace, N.S.Mandel, P.-Y.Lau, G.Wood und R.G.Bergman, J. Amer. Chem. Soc. 99, 851(1977).
29) K.Hummel und M.Hanack, Liebigs Ann. Chem. 746, 211(1971).

30) L.R.Subramanian und M.Hanack, Chem. Ber. 105, 1465(1972).

31)

a.) V.J.Shiner jr. et.al., J. Amer. Chem. Soc. 91,4838 (1969).

b.) J.M.Harris, D.J.Raber, W.G.Neal jr. und M.D.Dukes, Tetrahedron Lett. 1974, 2331.

32) P.C.Myhre and E.Evans, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5641(1969).

33) H.Stutz, Dissertation, Saarbrücken, 1978.

34)

a.) Z.Rappoport und J.Kaspi, J. Amer. Chem. Soc. 96,586 (1974).

b.) Z.Rappoport und J.Kaspi, J. Amer. Chem. Soc. 96, 4518 (1974).

35) W.T.Brady and R.Roe jr., J. Amer. Chem. Soc. 93,2, 1662 (1971).

36) Organic Preparations and Procedures INT. 5(6),303-304 (1973).

37) R.Montaigne und L.Ghosez, Angew. Chem. 80, 194(1968).

38) W.T.Brady and R.Roe jr., J. Amer. Chem. Soc. 92,4618(1970).

39) M.Rey, S.Roberts, A.Dieffenbacher und A.S.Dreiding, Helv. Chim. Acta 53, 417(1970).

40) C.J.Collins, B.M.Benjamin, M.Hanack und H.Stutz, J. Amer. Chem. Soc. 99,1669(1977).

41) P.C.Myhre and E.Evans, J. Amer. Chem. Soc. 91,5641(1969).

42) A.Diaz, J.Lazdins and S.Winstein, J. Amer. Chem. Soc. 90, 6546(1968).

43) W.S.Johnson, T.M.Yarnell, R.F.Myers and D.R.Morton, Tetrahedron Lett. 29,2549(1978).

44) A.R.Bassindale, C.Eaborn, D.R.Walton and D.J.Young, J. organomet. Chem. 20, 49-56(1969).

45) H.Beisswenger, Diplomarbeit, Tübingen, 1979.

46) D.Kammacher, Dissertation, Saarbrücken, 1972.

47) M.Hanack, W.Schumacher und E.Kunzmann, Tetrahedron Lett. 1979,3, 239-242(1979).

48) R.Roderick, A.Barnes and A.D.Olin, J. Amer. Chem. Soc. 78,3, 3830(1956).

LEBENSLAUF

Am 20.März 1951 wurde ich als erstes Kind meiner Eltern Rosaliese Kunzmann geb. Authaler und Kurt Erich Kunzmann im Kreiskrankenhaus in Kirchheim/Teck geboren.

1958 - 1962	Grundschule Dettingen/Teck
1962 - 1970	Schlossgymnasium Kirchheim/Teck
Juni 1970	Reifeprüfung
1970 - 1977	Studium der Chemie in Tübingen mit Abschluß Diplom
April 1973	Vordiplomprüfung
April 1976	Hauptdiplomprüfung Diplomarbeit unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. M.Hanack mit dem Thema: " Solvolyse von 2-Ethinylcyclohexyl-sulfonaten "
Sept. 1977 bis Dez. 1979	Anfertigung der vorliegenden Dissertation unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. M.Hanack.

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren und Dozenten: Bayer, Braun, Gönnenwein, Häfelinger, Hanack, Kemmler-Sack, Kraus, Krüger, Lindner, Lorenz, Mauser, E.Müller, Oberhammer, Pauschmann, Rieker, Rüdorff, Rundel, Seelig, Strähle, Stumpp und Zeil.

difo druck
laubanger 15
8600 bamberg
tel.: 0951/64321